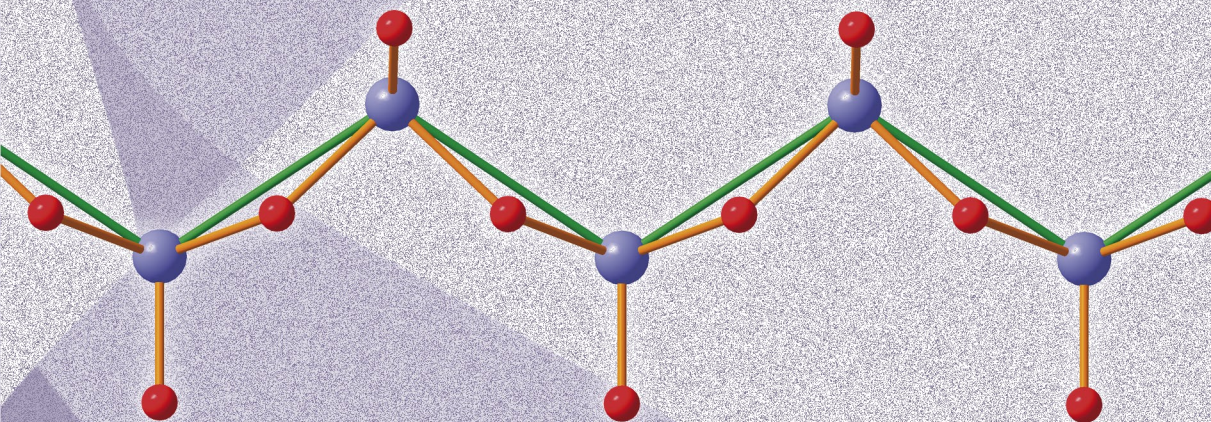


ÁNGEL VEGAS MOLINA



**MODELOS ESTRUCTURALES
DE CRISTALES INORGÁNICOS
DE LOS ELEMENTOS A LOS COMPUESTOS**



UNIVERSIDAD
DE BURGOS

**MODELOS ESTRUCTURALES DE
CRISTALES INORGÁNICOS
DE LOS ELEMENTOS A LOS COMPUESTOS**

ÁNGEL VEGAS MOLINA

**MODELOS ESTRUCTURALES DE
CRISTALES INORGÁNICOS
DE LOS ELEMENTOS A LOS COMPUESTOS**



**UNIVERSIDAD
DE BURGOS**

2021

Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra solo puede ser realizada con la autorización de sus titulares, salvo excepción prevista por la ley. Diríjase a CEDRO (Centro Español de Derechos Reprográficos, www.cedro.org) si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra.

Esta obra fue publicada en lengua inglesa bajo el título:

Vegas A. (2018) Structural Models of Inorganic Crystals. From the elements to the compounds.
Editorial de la Universitat Politècnica de València (España). ISBN: 978-84-9048-602-3

© Ángel Vegas Molina

Traducción del autor.

© Ángel Vegas Molina

© UNIVERSIDAD DE BURGOS

Edita: Servicio de Publicaciones e Imagen Institucional

UNIVERSIDAD DE BURGOS

Edificio de Administración y Servicios

C/ Don Juan de Austria, 1

09001 BURGOS - ESPAÑA

ISBN: 978-84-18465-02-4 (e-book)

*A Diego, Jaime
y Carmen*

AGRADECIMIENTOS

Este libro es el resultado del esfuerzo realizado por algunos colaboradores y por mí mismo para profundizar en la comprensión de las estructuras cristalinas de los sólidos inorgánicos. Deseo expresar mi sincero agradecimiento al Prof. Luis Carlos Otero Díaz, quien me mostró el camino iniciado por su maestro B. G. Hyde y por M. O’Keeffe en la búsqueda de nuevos modelos para describir las estructuras de los sólidos. Estoy en deuda con él por su permanente apoyo y amistad.

En las primeras etapas, conté con el apoyo y la ayuda de Antonio Romero, Ángel Ramos-Gallardo y Martín Martínez-Ripoll, pero especialmente con el trabajo y la amistad de Luis Raúl Isea, que vino desde Caracas a Madrid para hacer su Tesis en nuestro grupo. El hizo el enorme esfuerzo de calcular todas las distancias M-M para los compuestos de cada elemento de la TPE. A todos ellos, mi más profundo agradecimiento.

En 1994, el descubrimiento en nuestro grupo, de la relación que vincula la oxidación y la presión abrió un nuevo campo de investigación. Los primeros experimentos para demostrar la solidez de este concepto se llevaron a cabo, sobre sulfuros alcalinos, durante mi estancia de seis meses en el Max-Planck Institut für Festkörperforschung (Stuttgart, Alemania) en 2000 que el profesor Martin Jansen facilitó con medios científicos y económicos. Apoyo, por el que deseo expresarle mi sincero agradecimiento. También deseo agradecer la ayuda proporcionada por sus colaboradores para realizar la síntesis de los compuestos así como los experimentos de alta presión.

En 2003 David Santamaría Pérez se unió a nuestro proyecto. En ese momento, los experimentos a alta presión con sulfuros alcalinos (Rb_2S y Cs_2S) bajo presión continuaron en colaboración con el equipo del MPI. Además, la invitación del profesor Julien Haines y el profesor Olivier Cambon para visitar la Universidad de Montpellier (Francia) nos permitió realizar nuevos experimentos de difracción de rayos X a alta presión en el laboratorio. Estamos en deuda con ellos por su amistad y colaboración.

En su Tesis doctoral. David Santamaría-Pérez extendió el concepto Zintl-Klemm a los polianiones de aluminatos y silicatos. Hasta ese momento, esa gran familia de estructuras solo habían sido clasificadas de forma taxo-

nómica. Sin embargo, el trabajo de David Santamaría sirvió para que esta fructífera aplicación del concepto de Zintl pusiera todas las estructuras de aluminatos, silicatos, fosfatos, etc. sobre una base común. Su trabajo permanecerá por mucho tiempo como un hito en el campo de la cristalografía. Mi agradecimiento por su trabajo y ayuda

También estoy en deuda con los Profesores Guillermo Munuera de la Universidad de Sevilla, Daniel Beltrán de la Universidad de Valencia y Pablo Espinet de la Universidad de Valladolid. Desde los inicios de mi trabajo, ellos apreciaron el alcance de esta investigación y recibí su apoyo a través de múltiples y valiosas discusiones.

Mi agradecimiento también debe extenderse a muchos otros colegas y amigos en España por el ánimo y amistad recibidos de todos ellos. Debo mencionar al equipo encabezado por el Profesor Germán de la Fuente (CSIC, Zaragoza), al grupo dirigido por el Profesor F. Javier Manjón (UPV, Valencia) y especialmente del Profesor José Manuel Recio y su colaboradora la Dra. Miriam Marqués (Universidad de Oviedo). Los cálculos teóricos realizados por ellos sirvieron de respaldo a muchas de nuestras ideas. El Profesor Valentín García-Baonza y el Dr. Maurizio Mattesini, ambos de la Universidad Complutense, y el Dr. Rafael Notario (CSIC, Madrid) hicieron contribuciones valiosas a nuestro trabajo. Las discusiones científicas mantenidas con el Dr. Julián Velázquez (CAI-Rayos X, UCM), Dr. Javier García (CNME, Madrid), Dr. Carlos Pina (Universidad Complutense) and Dr. J. Margalef (IFF, CSIC) fueron siempre enriquecedoras.

Deseo agradecer muy sinceramente el apoyo personal y profesional recibido del Profesor Roald Hoffmann (Profesor Emérito de Cornell University, Ithaca, USA) muchos de cuyos trabajos ayudaron al desarrollo de mis ideas. Igualmente, al Prof. J. D. H. Jenkins (University of Warwick, UK) quien siempre me proporcionó su amistad, importante información y valiosas sugerencias. Tuve el honor de haber colaborado con él así como con otros relevantes científicos como los Profesores Friedrich Liebau (†2006) (Universität Kiel, Alemania), D. J. M. Bevan (†2012) (Flinders University, Australia), R. L. Martin (Monash University, Australia), Joel Liebman (University of Maryland, USA) así como a los profesores Vladislav Blatov (Universidad Estatal de Samara, Rusia), Wulf Depmeier (Universität Kiel) y D. Proserpio (Università di Milano, Italia). Todos ellos supieron apreciar, sin ninguna duda, los nuevos campos que se estaban abriendo.

Durante la preparación de este libro para su edición en la serie IUCr/OUP, tuve la oportunidad de intercambiar pensamientos relevantes sobre cristalografía

y sobre la Ciencia en general con el Prof. Davide Viterbo (UPO, Torino, Italia) siendo él Presidente del Book Edition Committee de la IUCr, quien tristemente falleció el 20 Mayo 2017. Su memoria permanecerá siempre viva entre nosotros.

Al comienzo de mi Carrera científica tuve la fortuna de disfrutar de la compañía de mi colega y amigo el Dr. Julián López de Lerma (†1992). Echo mucho de menos las muchas horas pasadas juntos discutiendo sobre la esencia de la Investigación y la Ciencia.

Mis más sinceras gracias al personal de la Biblioteca del Instituto de Química Física “Rocasolano” (CSIC), dirigida por D^a Esperanza Iglesias por su valiosa ayuda en la obtención de información científica.

La editorial de la Universidad Politécnica de Valencia hizo posible la primera edición de este libro en lengua Inglesa. A su Directora, D^a María Remedios Pérez y a cuantos lo hicieron posible, les debo mi gratitud y reconocimiento.

Ahora, el servicio de publicaciones de la Universidad de Burgos ha hecho posible la edición de esta versión en Español. A su director, D. Fernando Somoza y al personal que lo ha llevado a cabo les expreso mi gratitud mas sincera.

Finalmente, mi sincero reconocimiento a la Universidad de Burgos, especialmente al Profesor Jordi Rovira, por otorgarme el título de Profesor Colaborador Honorífico, evitando así que me convirtiera en un “científico sin techo”.

SOBRE EL AUTOR

Ángel Vegas Molina nació en Villacañas (Toledo), España. Se graduó en Química en 1970 en la Universidad Complutense de Madrid, donde también obtuvo su doctorado en febrero de 1975. Después de varias estancias posdoctorales en el Laboratorio de Cristalografía del CNRS en Grenoble (Francia) y en la Universidad de Düsseldorf (Alemania), obtuvo en 1978 un puesto permanente de investigador en el Instituto de Química Inorgánica "Elhúyar" del CSIC en Madrid (España). En 1988, se trasladó al Instituto de Química Física "Rocasolano", también perteneciente al CSIC en Madrid. Durante su carrera investigadora en el CSIC ha visitado, como investigador invitado, diferentes instituciones principalmente en Europa. En los años 80, realizó varias estancias en la Technische Hochschule Darmstadt (Alemania). En 2000, realizó una estancia de seis meses en el Instituto Max Planck para la Investigación del Estado Sólido en Stuttgart (Alemania). En 2005, visitó el CNRS de Montpellier (Francia). Desde 2012 hasta su jubilación en 2015, fue adscrito como investigador a la Universidad de Burgos (España), donde permanece como profesor colaborador honorífico.

Ha publicado 116 artículos, 5 capítulos de libros y ha sido editor del Volumen 138 de la Serie "Structure and Bonding" (Springer). Ha supervisado tres tesis doctorales y ha pronunciado ca. 70 conferencias en universidades y centros de investigación en todo el mundo, así como cursos de posgrado en España, Venezuela, Argentina y Marruecos.

Inicialmente, el Dr. Vegas trabajó en la determinación experimental de estructuras cristalinas de compuestos inorgánicos y, durante los años 80, en la determinación absoluta de la distribución de la densidad electrónica, en particular del MgCO_3 . En 1986, abandona la determinación de estructuras cristalinas para dedicarse a buscar las razones que hacen que las estructuras cristalinas sean como son, así como a desarrollar nuevos modelos que ayuden a explicar las estructuras de los sólidos inorgánicos. En 2000 y 2005, participó en experimentos de difracción de Rayos-X a alta presión, que corroboraron la validez de la relación oxidación-presión que había sido postulada en 1994. Actualmente colabora con Investigadores de la Universidad de Oviedo y de la Universidad Complutense de Madrid en la búsqueda de nuevos modelos que expliquen las estructuras cristalinas.

Sus contribuciones científicas más notables han sido: 1) El descubrimiento de la relación entre la oxidación y la presión, que permite comprender las estructuras de los óxidos metálicos como fases presurizadas de los elementos metálicos. 2) La extensión del concepto de Zintl-Klemm, a los esqueletos de compuestos como aluminatos, silicatos, fosfatos, germanatos, arseniatos, etc. 3) Las subestructuras catiónicas en óxidos preservan las estructuras de los elementos o de las aleaciones constituyentes, de modo que los óxidos pueden verse como aleaciones reales rellenas de oxígeno. 4) El descubrimiento de que las estructuras elementales son la clave para comprender las estructuras más complejas de los óxidos. 5) La relación entre presión química y electronegatividades que ha permitido anticipar las posiciones de los átomos no metálicos en cristales inorgánicos. Este trabajo ha sido portada de la revista *Inorganic Chemistry*, Volumen 59 (8), Abril de 2020.

ÍNDICE

Agradecimientos.....	9
Sobre el Autor.....	13

PREFACIO

Prefacio	37
----------------	----

PRÓLOGO

Prólogo	43
---------------	----

ABREVIATURAS

Abreviaturas	49
--------------------	----

CAPÍTULO 1.

LAS BASES DE LA CRISTALOQUÍMICA CLÁSICA..... 51

1.1. Introducción.....	53
1.2. El cálculo de la energía reticular	54
1.3. El Ciclo de Born-Fajans-Haber.....	55
1.4. La falta de un modelo de enlace para compuestos iónicos ...	57
1.5. La contribución de la Termodinámica basada en Volúmenes ..	58
1.6. Cálculo de la Energía por Métodos Mecánico-cuánticos	58
1.7. ¿Se pueden predecir las estructuras?	59
1.8. Los métodos predictivos.....	60
1.9. Las estructuras continúan inexplicadas	61
Resumen	62

Bibliografía	62
--------------------	----

CAPÍTULO 2.

LA SEGUNDA BASE DEL MODELO IÓNICO: EMPAQUETAMIENTOS COMPACTOS DE ANIONES Y EL TAMAÑO DE LOS IONES	67
--	-----------

2.1. Las primeras estructuras: Su influencia en el modelo iónico ..	69
2.2. Dos modelos opuestos para explicar las estructuras: el modelo de Goldschmidt-Pauling y el de Bragg-Slater.....	70
2.3. Los fallos del modelo de GP: Las reglas de Pauling.....	72
2.4. Una alternativa a los radios iónicos: Los radios de no- enlace de Bartell aplicados a los sólidos inorgánicos	73
2.4.1. <i>Interacciones de no-enlace</i>	73
2.4.2. <i>Aplicación del modelo de Bartell a silicatos y a la estructura de β-cristobalita</i>	74
2.5. Los tamaños atómicos y los diferentes radios atómicos (van der Waals, No-enlace, Bragg-Slater y Zunger-Cohen).....	76
2.6. Los intentos de explicar los CN como consecuencia de los radios de no-enlace	78
2.7. Conclusiones finales	79
Resumen	80
Bibliografía	81

CAPÍTULO 3.

LOS PROBLEMAS NO RESUELTOS DEL MODELO IÓNICO	83
---	-----------

3.1. La inexistencia generalizada de empaquetamientos hcp y fcc ..	85
3.2. Los empaquetamientos compactos de aniones y los huecos ocupados por los cationes	85
3.3. Cationes con números de coordinación (CN) múltiples	87

3.4.	Compuestos intersticiales	88
3.5.	Sobre la atomización de las redes elementales	89
3.6.	Sobre la existencia de iones en los cristales.....	90
	3.6.1. <i>Determinación experimental de la densidad electrónica a partir de datos de difracción de Rayos X.</i>	91
	3.6.2. <i>Distribución de la densidad electrónica en metales</i>	94
	3.6.3. <i>Metales como electruros: Experimentos frente a cálculos Teóricos</i>	94
	Resumen	96
	Bibliografía	97

CAPÍTULO 4.

LA BÚSQUEDA DE MODELOS ALTERNATIVOS PARA EXPLICAR LAS ESTRUCTURAS 101

4.1.	Las razones para un modelo alternativo	103
4.2.	El descubrimiento de Wondratschek, Merker y Schubert	103
4.3.	Las ideas de Lebedev	104
4.4.	Las ideas de Borisov: Cationes en determinados planos cristalográficos	105
4.5.	La sistemática de O'Keeffe y Hyde: Los óxidos como aleaciones rellenas de oxígeno.....	106
	4.5.1. <i>La estructura del granate $Fe_5Si_3O_{12}$ y la aleación Cr_3Si</i>	109
	4.5.2. <i>Las estructuras de $\beta-K_2SO_4$, Ca_2Si y de la cotunnita ($PbCl_2$)</i>	111
	4.5.3. <i>Las estructuras de $\gamma-K_2SO_4$, Fe_2SiO_4 (olivino) y la aleación Ni_2In</i>	112
	4.5.4. <i>La estructura de $BaSO_4$ y la aleación FeB</i>	113
	4.5.5. <i>Las estructuras de CaF_2, CaO y $fcc-Ca$</i>	114
	4.5.6. <i>Las estructuras del granate y del apatito</i>	115

4.6.	Reconocimiento de las estructuras metálicas en sus compuestos	116
4.7.	La constancia de las distancias M-M en los óxidos	118
4.8.	La relación Oxidación-Presión	120
4.8.1.	<i>BaSn</i> y <i>BaSnO₃</i>	120
4.8.2.	<i>KCl</i> , <i>KClO₃</i> y <i>KClO₄</i>	122
4.8.3.	<i>FeB</i> , <i>BaSO₄</i> y <i>KClO₄</i>	123
4.8.4.	<i>Silicio</i> , <i>cuarzo</i> y <i>crystalita</i>	124
4.9.	La contribución de Blatov: El código TOPOS y la búsqueda computacional sistemática de similitudes estructurales	126
4.10.	Conclusiones finales	127
	Resumen	128
	Bibliografía	128

CAPÍTULO 5.

EL CONCEPTO DE ZINTL-KLEMM 133

5.1.	Introducción.....	135
5.2.	¿Qué son las fases de Zintl?.....	137
5.3.	Descripción de las estructuras de algunas fases de Zintl	139
5.3.1.	<i>SrAl₂</i> y <i>CaIn₂</i>	139
5.3.2.	<i>SrSi₂</i> , <i>CaSi₂</i> y <i>NaSi</i>	140
5.3.3.	<i>NaP</i> , <i>AgP₂</i> y <i>CaAs</i>	142
5.4.	La estructura de un compuesto singular: <i>Cs₅SiP₃</i>	144
5.5.	El enlace en las fases de Zintl: Interacciones iónicas y enlaces covalentes.....	145
5.6.	<i>CaSi</i> y la estructura de bcc-Ca.....	146
5.7.	Polianiones del tipo Fullerenos	148

Resumen	148
Bibliografía	149

CAPÍTULO 6.

LAS SUBESTRUCTURAS CATIONICAS Y LAS ESTRUCTURAS DE LOS METALES 153

6.1. Las estructuras de los metales perviven en los óxidos	155
6.2. Las estructuras tipo B33 derivan de las estructuras elementales tipo bcc.....	156
6.3. Los minerales de las series de la humita y de la leucophoenecita	160
6.3.1. <i>La serie de la leucophoenecita</i>	161
6.3.2. <i>Los minerales de la serie de la humita</i>	163
6.4. La estructura del apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ y las estructuras del calcio elemental.....	164
6.5. Las espinelas MAl_2O_4 y la estructura de fcc-Al	169
6.6. Las delafossitas MAlO_2 ($M = \text{Cu, Ag, Au}$) y las Estructuras tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ de los óxidos $\text{M}(\text{RE})\text{O}_2$ ($M =$ Metal alcalino, (RE) = Tierra Rara).....	171
6.7. La subestructura AlH del rutiloide AlOOH	174
6.8. Los óxidos binarios de las Tierras Raras	175
6.8.1. <i>Los monóxidos MO</i>	175
6.8.2. <i>Los dióxidos MO_2 y los sesquióxidos M_2O_3</i>	178
6.9. La fase tetragonal ($P4/nmm$) de GdO_2 y las estructuras de Gd	180
6.10. La estructura tetragonal de YbOOH y fcc-Yb elemental	183
6.11. La estructura del rutilo TiO_2 y hcp-Ti	185
6.12. ¿Permiten los datos estructurales inferir mecanismos de reacción en el estado sólido?.....	187
6.12.1. <i>FeB y la estructura de bcc-Fe</i>	187

6.12.2. <i>La estructura δ-Ni₂Si (C27) y la de fcc-Ni</i>	189
Resumen	194
Bibliografía	194

CAPÍTULO 7.

REVISIÓN DEL MODELO DE O'KEEFFE Y HYDE: ALEACIONES REALES RELLENAS DE OXÍGENO 197

7.1. La aplicación del concepto de equivalencia Oxidación-Presión	199
7.2. Nueva descripción de las estructuras de Na ₂ S y Rb ₂ S	201
7.3. Nueva descripción de las estructuras de Li ₂ S, K ₂ S y Cs ₂ S ..	204
7.4. Los óxidos M ₂ SO ₄ preservan las estructuras de los sulfuros binarios M ₂ S.....	204
7.4.1. <i>Los compuestos de Li</i>	205
7.4.2. <i>Los compuestos de Na</i>	206
7.4.3. <i>Compuestos de K y Rb</i>	211
7.4.4. <i>Compuestos de Cs</i>	211
7.4.5. <i>Mg₂Si y Mg₂SiO₄ (forsterita)</i>	213
7.5. Extensión a otras familias de estructuras.....	214
7.5.1. <i>La estructura de NaKSO₄</i>	214
7.5.2. <i>Las perovskitas (RE)AlO₃</i>	215
7.5.3. <i>La familia de los apatitos</i>	217
7.5.4. <i>La familia de los sulfuros y seleniuros divalentes MS y MSe</i>	218
7.5.5. <i>La doble transición ZnS-NaCl-CsCl</i>	219
7.5.6. <i>Anhidrita CaSO₄</i>	220
7.5.7. <i>Las estructuras de ZnS y ZnSO₄</i>	221
7.5.8. <i>Otros Compuestos</i>	222
7.6. Los cationes no son esferas independientes. El concepto de AMM	223

Resumen	226
Bibliografía	226

CAPÍTULO 8.

LAS ESTRUCTURAS DE LOS ELEMENTOS DEL “BLOQUE-p” ... 233

8.1. Introducción.....	235
8.2. Las estructuras del Grupo 14 (Tetreles).....	236
8.2.1. <i>Las estructuras del carbono</i>	236
8.2.2. <i>Las estructuras de Si, Ge, Sn y Pb</i>	240
8.2.3. <i>Otras redes tetra-conectadas</i>	244
8.3. Las estructuras del Grupo 15.....	246
8.3.1. <i>Nitrógeno</i>	246
8.3.2. <i>Fósforo</i>	247
8.3.3. <i>As, Sb y Bi</i>	248
8.4. Las estructuras del Grupo 16.....	250
8.4.1. <i>Azufre</i>	250
8.4.2. <i>Selenio</i>	251
8.4.3. <i>Teluro y Polonio</i>	252
8.5. Halógenos	253
Resumen	253
Bibliografía	253

CAPÍTULO 9.

LA SIMPLIFICACIÓN PROGRESIVA DE LAS ESTRUCTURAS DEL BLOQUE-p..... 255

9.1. Introducción.....	257
9.2. Las estructuras tipo diamante de C, Si, Ge y Sn	258
9.2.1. <i>Del Si al P, al S y al Cl</i>	258

9.2.2.	<i>Descomposiciones alternativas</i>	259
9.3.	La fragmentación de las fases densas de Si y Ge c16 ($Ia\bar{3}$): Del Si a la estructura condensada del Nitrógeno a HP-HT. Su posterior descomposición en hélices de S	262
9.4.	La descomposición de la estructura C8: Las moléculas cúbicas N_8 y su descomposición en dos moléculas de S_4 ...	263
9.5.	La fase densa de Si ($P4_32_12$): Su descomposición en Hélices tetragonales de S a alta presión (S-II).....	264
9.6.	El esqueleto de Si en el Cuarzo: Descomposición en hélices trigonales de S	265
9.7.	La estructura tetra-conectada del tipo PbO: Descomposición en las redes tri-conectadas de As en As_2O_4 . Posterior descomposición en hélices tetragonales propias del Azufre.....	266
9.7.1.	<i>La red tetra-conectada del tipo-PbO</i>	266
9.8.	Las similitudes entre las estructuras de $SrAl_2$ y $SrSi_2$	267
9.9.	La estructura hexagonal simple del Si: Su descomposición en moléculas P_6	269
9.10.	Las bases reales de los mecanismos de descomposición... 270	
	Resumen	272
	Bibliografía	272

CAPÍTULO 10.

LOS ÓXIDOS BINARIOS DE LOS ELEMENTOS DEL BLOQUE p.....275

10.1.	La preservación de las estructuras elementales en sus óxidos. Extensión del modelo de óxidos metálicos	277
10.2.	Los óxidos del Grupo 14	279
10.2.1.	<i>Cuarzo</i>	279
10.2.2.	<i>Tridymita y cristobalita</i>	280

10.2.3.	<i>La estructura de la keatita y melanophlogita</i>	281
10.2.4.	<i>La sílice fibrosa</i>	283
10.3.	Estructuras derivadas de metales del Grupo 4 (rutilo y δ -Ti ₂ O)	284
10.3.1.	<i>Localización de los átomos de O</i>	285
10.4.	Óxidos del Grupo 15	285
10.4.1.	<i>Los óxidos de P</i>	285
10.4.2.	<i>Los óxidos de As</i>	287
10.4.3.	<i>La estructura de As₂O₅</i>	288
10.4.4.	<i>Los óxidos de Sb</i>	290
10.4.5.	<i>La estructura de SbO₂</i>	291
10.4.6.	<i>La estructura de V₂O₅. Su relación con las estructuras del C-tetragonal, β-BeO y la subred [AIP] en la metavariscita AlPO₄·2H₂O</i>	293
10.5.	10.5 Óxidos del Grupo 16	295
10.5.1.	<i>El azufre y sus óxidos</i>	295
10.5.2.	<i>Los óxidos de selenio</i>	296
10.5.3.	<i>El telurio y sus óxidos: TeO₂</i>	297
10.5.4.	<i>La relación estructural de TeO₂ con GeS y la subred de Ti en la brookita (TiO₂)</i>	298
10.5.5.	<i>La estructura a alta temperatura de TeO₂ (paratelerita) (P4₁2₁2)</i>	301
10.5.6.	<i>La estructura de la paratelerita TeO₂ (P2₁2₁2₁)</i>	303
10.5.7.	<i>Las estructuras de γ-Te y TeO₃</i>	304
	Resumen	305
	Bibliografía	306

CAPÍTULO 11.

¿POR QUÉ LAS ESTRUCTURAS ELEMENTALES PERVIVEN EN SUS ÓXIDOS? 309

11.1.	El análogo comportamiento de los pares de enlace y de los átomos de O	311
11.2.	La posible existencia de interacciones T···T en los grupos T–O–T	312
11.3.	Los grupos T–O–T.....	314
	11.3.1. <i>La localización de los átomos de O</i>	314
	11.3.2. <i>Grupos T–O–T: ¿lineares o angulares?</i>	315
11.4.	La transformación C9 → β-cristobalita. Observación en BPO ₄	315
11.5.	La existencia de Máximos No-Nucleares (NNM)	318
	11.5.1. <i>Cálculos de la Función de Localización Electrónica (ELF)</i>	319
	11.5.2. <i>Máximos No-nucleares. Cálculos teóricos y resultados experimentales</i>	319
	Resumen	323
	Bibliografía	324

CAPÍTULO 12.

EL CONCEPTO DE ZINTL-KLEMM EXTENDIDO A LOS ESQUELETOS CATIONICOS DE LOS ÓXIDOS: LAS ESTRUCTURAS DE LOS ALUMINATOS 329

12.1.	Los polianiones aluminatos: Sus esqueletos de Al como polianiones de Zintl	331
12.2.	Nomenclatura y Estructuras	333
12.3.	Monoaluminatos: Aniones formales [AlO ₄] ⁵⁻ aislados.....	333
12.4.	Oligoaluminatos.....	334

12.4.1. Dialuminatos: Aniones discretos $[Al_2O_7]^{8-}$ en $A_4[Al_2O_7]O_2$ ($A = Eu, Y$). Los halterios $[Al_2]^{8-}$ en forma de moléculas de $\Psi-Cl_2$	334
12.4.2. Los oligoaluminatos $[Al_4O_{13}]^{14-}$ y $[Al_5O_{16}]^{17-}$ en los compuestos $Na_{14}[Al_4O_{13}]$ y $Na_{17}[Al_5O_{16}]$ respectivamente	335
12.4.3. $[Al_2O_6]^{6-}$ y Li_2Si : Los aniones $(Al=Al)^{6-}$ y $(Si=Si)^{4-}$ como moléculas de $\Psi-S_2$	337
12.5. Aluminatos en anillos o cicloaluminatos	338
12.5.1. Anillos de seis miembros: Aniones $[Al_6O_{18}]^{18-}$ en $Sr_9[Al_6O_{18}]$. Anillos Al_6 como moléculas de $\Psi-S_6$	338
12.5.2. Anillos de 12 miembros: $Ba_{18}[Al_{12}O_{36}]$ contiene aniones $[Al_{12}O_{36}]^{36-}$. Los anillos de Al_{12} y las moléculas de $\Psi-S_{12}$	339
12.6. Aluminatos en cadenas	340
12.6.1. Aluminatos en cadena simple: La estructura de la brownmillerita y de la fase HP de $Ca_2Al^{[6]}[Al^{[4]}O_3]O_2$	340
12.6.2. Aluminatos con cadenas dobles: $Na_7[Al_3O_8]$ con un esqueleto $\Psi-P_2S$	342
12.7. Aluminatos laminares	343
12.7.1. Aluminatos en capas simples	343
12.7.2. Aluminatos en capas dobles: $Ba_3Al^{[6]}_2Ti[Al_8O_{18}]O_2$. Un esqueleto de Al con la estructura $\Psi-SiP$	345
12.7.3. Aluminatos en capas dobles: $K_2[Al_2Sb_2O_7]$. La subred $[AlSb]$ como un esqueleto $\Psi-SiP$	346
12.7.4. Aluminatos con capas complejas. La estructura de $Sr_4Al^{[6]}_4[Al^{[4]}_{10}O_{23}]O_2$	348
12.8. Tectoaluminatos: Subdivididos de acuerdo con su conectividad	350
12.8.1. Tectoaluminatos completamente conectados	351
12.8.2. La subred de Al en $Sr_7[Al_{12}O_{24}]O$	353
12.8.3. Tectoaluminatos infraconectados (underlinked)	354
12.8.4. Tectoaluminatos supra-conectados (overlinked)	355

12.9. Coordination octaédrica versus tetraédrica en el Al.....	357
12.9.1. <i>El carácter anfótero del aluminio en el estado sólido</i> ..	357
12.9.2. <i>Las perovskitas (RE)AlO₃</i>	359
Resumen	360
Bibliografía	361

CAPÍTULO 13.

EL CONCEPTO DE ZINTL-KLEMM EXTENDIDO. LAS ESTRUCTURAS DE LOS SILICATOS (I): MONOSILICATOS, OLIGOSILICATOS, SILICATOS EN ANILLO Y SILICATOS EN CADENA 369

13.1. Fórmula y notación de las fases de Zintl.....	371
13.2. Monosilicatos.....	371
13.3. Oligosilicatos	372
13.3.1. <i>Disilicatos</i>	373
13.3.2. <i>Otros oligosilicatos</i>	374
13.4. Oligosilicato ramificado	374
13.5. Silicatos en anillos	375
13.5.1. <i>Silicatos en forma de anillos simples</i>	375
13.5.2. <i>Silicatos en forma de anillos dobles</i>	377
13.5.3. <i>La estructura de la turkestanita</i> <i>K_{<sub>1</sub>(Na,Ca)_{2</sub>Th[Si_{8</sub>O_{20</sub>]}}}}</i> con polianiones tipo cubano.....	378
13.6. ¿Anillos dobles o estructuras del Grupo 15?	379
13.6.1. <i>Silicatos derivados de los aniones ciclotrisilicatos</i> <i>[Si_{3</sub>O_{9</sub>]⁶⁻}}</i>	380
13.7. Silicatos en cadenas	384
13.7.1. <i>Silicatos con cadenas simples: El polianión angular [SiO_{3</sub>]²⁻ ≡ (Ψ-SO_{3</sub>)}}</i> en BaSiO ₃	384

13.7.2. <i>Silicatos con cadenas simples ramificadas: El esqueleto Ψ-$P_2S_2Cl_2$ en la estructura de $Na_2Fe_5Ti[Si_2Si_2Si_2O_{18}]O_2$.....</i>	386
13.7.3. <i>Silicatos de cadena simple con ramificación cerrada: El esqueleto Ψ-PS del anión $[Si_8O_{22}]^{12-}$ en $Na_4Zr_2[Si_4Si_4O_{22}]$.....</i>	386
13.7.4. <i>El esqueleto Ψ-SiS_2 en la estructura de $V[SiP_2O_8]O$...</i>	388
13.7.5. <i>Silicatos con cadenas dobles: El esqueleto Ψ-P_2S_4 en el anfíbol xonotlita $Ca_6[Si_2Si_4O_{17}](OH)_2$.....</i>	390
13.7.6. <i>La estructura de la silimanita.....</i>	392
Resumen	392
Bibliografía	393

CAPÍTULO 14.

EL CONCEPTO DE ZINTL-KLEMM EXTENDIDO.

SILICATOS (II): SILICATOS LAMINARES Y TECTOSILICATOS....397

14.1. Silicatos laminares	399
14.2. Silicatos en forma de capas simples: Silicio como Ψ -P	399
14.3. La Estructura de Ψ - P_2S_3 : $La_3Ga[Ga_4SiO_{14}]$ y la fase de Zintl $Yb_3[Ge_5\Box]$	402
14.3.1. <i>La estructura con defectos de $ErGe_{2-x}$.....</i>	404
14.3.2. <i>El doble papel de algunos átomos T.....</i>	406
14.4. Silicatos en capas dobles: La estructura del hexacelsiano $Ba[Al_2Si_2O_8]$	407
14.5. Tectosilicatos	409
14.5.1. <i>Tectosilicatos completamente conectados y las estructuras de la sílice SiO_2.....</i>	409
14.5.2. <i>Silicatos con el esqueleto tipo $SrAl_2$.....</i>	410
14.5.3. <i>Silicatos con estructura tipo feldespato.....</i>	410
14.5.4. <i>Las estructuras del paracelsiano $Ba[Al_2Si_2O_8]$, la anortita y la metavariscita.....</i>	411

14.6.	Tectosilicatos sub-conectados.....	413
14.6.1.	<i>Las estructuras de $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ y $K_2Ce[Si_6O_{15}]$....</i>	413
14.7.	Silicio en coordinación octaédrica	415
14.7.1.	<i>La estructura de $Ce_{16}[Si^{[6]}Si_{14}^{[4]}(O_6N_{32})]$: El silicio como dador y como aceptor.....</i>	416
14.8.	El piroxeno $MgSiO_3$ a altas presiones: El CN no depende del radio iónico	418
	Resumen	420
	Bibliografía	421

CAPÍTULO 15.

FACTORES ELECTRÓNICOS QUE CONDICIONAN EL NÚMERO DE COORDINACIÓN.....427

15.1.	Las geometrías lineal y angular de los grupos X-O-X en sólidos extensos. Su relación con moléculas aisladas.....	429
15.2.	Moléculas hipervalentes.....	430
15.3.	Hipervalencia en polianiones de Zintl: Aplicación a polianiones de Sb.....	432
15.3.1.	<i>Geometrías clásicas de los polianiones de Sb.....</i>	433
15.3.2.	<i>Estructuras no clásicas: Geometrías hipervalentes... </i>	433
15.3.3.	<i>El anión lineal $[Sb_3]^{7-}$ y el angular $[Sb_3]^{5-}$</i>	434
15.4.	El modelo alternativo de Gillespie, VSEPR.....	435
15.4.1.	<i>Aplicación del modelo VSEPR de Gillespie a los aniones $[Sb_3]^{7-}$ (lineal) y $[Sb_3]^{5-}$ (angular).....</i>	436
15.5.	Hipervalencia en el carbocatión $[(H_3C)_3-Si-CH_3-Si-(CH_3)_3]^+$...	438
15.6.	El catión $[(H_3C)_3-Si-CH_3-Si-(CH_3)_3]^+$ y los grupos Si-O-Si.....	440
15.7.	Cálculos de la ELF para la molécula de $(H_3C)_3-Si-O-Si-(CH_3)_3$	443
15.7.1.	<i>La geometría angular de $(H_3C)_3-Si-O-Si-(CH_3)_3$.....</i>	444

15.7.2. <i>La geometría lineal de $(H_3C)_3-Si-O-Si-(CH_3)_3$</i>	445
15.8. La molécula isoelectrónica $(H_3C)_3-Si-BH_3-Si-(CH_3)_3$	446
15.9. Isolobularidad y aductos. Su aplicación a las estructuras de los óxidos	447
15.10. La concordancia estructural de P_4O_6 , $(C_4H_4)(CH_2)_6$ (adamantano), $N_4(CH_2)_6$ (hexametilentetramina) y P_4O_{10}	449
15.10.1. P_4 y P_4O_x	449
15.10.2. <i>Las moléculas isolobulares P_4O_6, $N_4(CH_2)_6$, $(CH)_4(CH_2)_6$ y P_4O_{10}</i>	451
15.11. El decisivo ejemplo de las moléculas de los sulfuros de P: Su extensión a las estructuras de P_4S_3 , $[P_7]^{3-}$ y a la molécula de nortriciclano $(CH)_4(CH_2)_3$	451
15.12. Los sulfuros de P: P_4S_3 , P_4S_7 y P_4S_9	452
15.13. De nuevo discutiendo sobre la linealidad.....	454
15.13.1. <i>Amplitudes de vibración del átomo de O</i>	454
15.13.2. <i>Los cationes que se coordinan al O central determinan la geometría angular del grupo X-O-X</i>	455
15.13.2.1. <i>La coordinación de los átomos de Si</i>	456
15.13.2.2. <i>La conformación de los grupos [T-O-T]</i>	456
15.13.2.3. <i>El carácter anfótero de los átomos de Si</i>	457
Resumen	459
Bibliografía	459

CAPÍTULO 16.

¿POR QUÉ CADA ÁTOMO OCUPA UNA POSICIÓN PRECISA EN SU ESTRUCTURA? GENERALIZACIÓN DEL CONCEPTO DE ZINTL-KLEMM.....

16.1. Introducción.....	469
16.2. Una nueva extensión del Concepto de Zintl-Klemm. Los esqueletos binarios recurrentes formados por los cationes en los óxidos.....	470

- 16.3. La formación de aleaciones sencillas. Los esqueletos de los elementos del Grupo 14. Los esqueletos recurrentes (ER) 470
- 16.4. La estructura Ni_2In revisada. La coexistencia de múltiples estructuras 472
- 16.4.1. *Descripción clásica* 472
- 16.4.2. *Descripción basada en estructuras de elementos del Bloque p* 473
- 16.4.3. *Descripción basada en estructuras compactas* 475
- 16.5. La estructura tipo Co_2Si (B8b) y la estructura tipo cotunnita ($PbCl_2$) 477
- 16.5.1. *Descripción clásica* 477
- 16.5.2. *Descripción basada en estructuras compactas* 477
- 16.5.3. *Descripción basada en el ZKC* 480
- 16.6. Los sulfuros Na_2S y K_2S y su relación estructural con Co_2Si y Ni_2In (B8b): Sus múltiples subestructuras 481
- 16.6.1. Na_2S y Co_2Si 481
- 16.6.2. Na_2S y Ni_2In 482
- 16.7. Sobre la necesidad de una transferencia de electrones entre cationes: sodiuros, potasiuros 483
- 16.8. Estructuras derivadas de las fases de Novotny-Juza (half-Heussler) 483
- 16.8.1. *La estructura de LiAlSi* 484
- 16.8.2. *Las estructuras de LiZnAs y LiMgP* 485
- 16.8.3. *La estructura de α -LiMgP* 486
- 16.9. La estructura de la eucryptita $LiAlSiO_4$ 487
- 16.10. La estructura de la petalita $LiAlSi_4O_{10}$ 488
- 16.11. La estructura de NaAlSi 489
- 16.12. Las reglas que gobiernan los Esqueletos Recurrentes (ER) ... 490
- 16.13. Las estructuras de $KNaS$ y $CsLiSO_4$ como ejemplo de la transferencia de carga entre cationes 491

16.14. La estructura de LiAlSe_2	493
Resumen	494
Bibliografía	495

CAPÍTULO 17.

LA SENCILLEZ DE LAS ESTRUCTURAS COMPLEJAS 501

17.1. Estructuras simples subyacen en ordenamientos complejos...	503
17.2. Compuestos con unidades isoestructurales con el anión CO_3^{2-}	503
17.2.1. <i>La estructura de la fase de Zintl $\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$</i>	503
17.2.2. <i>Descripción alternativa: La subyacente estructura tipo cotunnita</i>	505
17.2.3. <i>Las similitudes estructurales de $\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$, $\text{Cs}_2(\text{CO}_3)$ y $\text{Cs}_2(\text{SO}_4)$</i>	506
17.2.4. <i>La descripción clásica de la estructura de $\text{Cs}_6[\text{SiAs}_3]$</i>	507
17.2.5. <i>La estructura subyacente del tipo Re_3B</i>	508
17.3. La estructura anti-bixbyita (Mg_3N_2) y su variante rellena (Li_3ScN_2)	508
17.3.1. <i>Descripción clásica de la bixbyita como una fluorita con vacantes</i>	508
17.3.2. <i>Las bixbyitas rellenas</i>	510
17.3.3. <i>Descripciones alternativas de Li_3AlN_2 y Li_3ScN_2: Primera alternativa. Explicación de la inusual coordinación tetraédrica del Sc en Li_3ScN_2</i>	510
17.3.4. <i>La inesperada relación estructural de γ-Si(Ge) con P y N</i>	513
17.3.5. <i>Segunda alternativa</i>	514
17.3.6. <i>Tercera alternativa</i>	514
17.3.7. <i>Cuarta alternativa</i>	514
17.4. Las estructuras de Ca_3TeO_6 y Cd_3TeO_6	516

17.4.1. Ca_3TeO_6 y la estructura de BiF_3	516
17.4.2. Su relación con las perovskitas $M\text{SnO}_3$ ($M = Ca, Sr$) ..	516
17.5. Sobre la necesidad del EZKC	518
17.6. Nuevas perspectivas	520
Resumen	521
Bibliografía	522

CAPÍTULO 18.

ASPECTOS ELECTRÓNICOS QUE JUSTIFICAN LAS ESTRUCTURAS 525

18.1. Introducción.....	527
18.2. Aplicación a los esqueletos de Al en los compuestos AlX_3 . El modelo de Aniones en Matrices Metálicas (AMM) ..	528
18.2.1. El esqueleto cúbico de Al en $\alpha-AlF_3$	528
18.2.2. La estructura tipo grafito de $AlCl_3$	530
18.2.3. La fase $\eta-AlF_3$	531
18.3. Nuevas transiciones de fase en los metales Na y K bajo presión. La ionización de los metales alcalinos y la localización de los pares de electrones en $hP4-Na$ y $oP8-Na$	531
18.4. Los pares de electrones se localizan en las mismas posiciones que los aniones en Na_2S y K_2S . Estudios experimentales y teóricos. El idéntico papel de los electrones y de los aniones.....	533
18.5. Los electrones de valencia del Aluminio metal.....	534
18.6. Los electrones de valencia del Calcio elemental a alta presión. Comparación con las posiciones de los átomos de O en CaO (B1 y B2)	535
18.7. El efecto de la presión interpretado por los cálculos de la ELF	536

18.7.1. La estructura (B1) de CaO y la estructura de fcc-Ca...	536
18.7.2. La estructura B2 del CaO y la estructura sc del Ca elemental	537
18.7.3. La aleación BaSn y la perovskita BaSnO ₃	538
18.8. El nuevo concepto de Miao y Hoffmann: Enlaces entre Electrones de valencia localizados. El concepto de Quasi-átomos intersticiales (ISQs).....	539
18.9. La explicación de una estructura predicha: CaC.....	541
18.10. Las predicciones de estabilidad según la Termodinámica Basada en Volúmenes. VBT y Cristalografía	543
18.10.1. La estabilidad de Na ₂ SO ₂ y Na ₂ SeO ₂ con estructura tipo anti-fluorita.....	545
18.10.2. Entalpías de formación y energías de Gibbs para los Sulfoxilatos, M ₂ SO _x y M ₂ S ₂ O _x	547
18.11. Conclusiones	548
Resumen	551
Bibliografía	551

ANEXO

ÍNDICE DE FÓRMULAS

ÍNDICE DE MATERIAS



PREFACIO

PREFACIO

El 21 de abril de 1912, en Munich, Walter Friedrich y Paul Knipping realizaron un experimento, ideado por Max von Laue, que demostraba que los cristales difractaban los Rayos X. Esta idea fue concebida por Laue tras largas discusiones con Paul Ewald quien le comunicó sus propias ideas sobre el carácter reticular de los agregados cristalinos (*cristales*). Justo un año más tarde, en 1913, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg resolvían en Londres la primera estructura cristalina por difracción de Rayos X. Se trataba de la estructura cúbica de NaCl que sorprendentemente coincidía con un modelo que había predicho Barlow en 1883.

Después de un siglo de experiencia, podemos afirmar que esos experimentos dieron lugar a uno de los descubrimientos más importantes de la Física. La capacidad de determinar las estructuras cristalinas ha sido una de las mayores contribuciones al conocimiento de la materia condensada, con resultados extraordinarios en la física del Estado Sólido, en mineralogía, en todos los campos de la química (orgánica, inorgánica y metalorgánica) y, posteriormente, en la determinación estructural of macromoléculas biológicas (proteínas, DNA, virus, etc.). En los últimos años hemos visto incluso la resolución estructural de componentes celulares (corpúsculos) tan complejos como el ribosoma. Los resultados son más de 1.000,000 de entradas en las bases de datos cristalográficas (CSD, PDB, ICSD, PCD y CRYSTMET) que reúnen el trabajo de miles de cristalógrafos de todo el mundo a lo largo de los últimos 100 años.

La importancia de la cristalografía no se limita a la resolución de estructuras cristalinas. Los avances en la experimentación también han permitido resolver estructuras de materiales de baja cristalinidad tales como polímeros, materiales amorfos o estructuras moduladas con parámetros de red inconmensurables. En este apartado debemos subrayar también la contribución de la difracción de electrones de haz convergente (QCBED) que, junto a la microscopía electrónica de alta resolución (HREM), permite la determinación estructural con microcristales.

Los avances en la determinación estructural también se han debido a las grandes instalaciones tales como fuentes de neutrones en reactores nucleares, las más recientes fuentes de neutrones y los sincrotrones de tercera

generación, en los que radiación monocromática, con pulsos de gran intensidad de hasta femtosegundos, han permitido avanzar en el conocimiento de la dinámica estructural, cinética y mecanismos de reacciones y también de las transiciones de fase. No podemos dejar de mencionar las nuevas posibilidades que ofrecerán las nuevas fuentes de radiación como el XFEL (X-ray Free Electron Laser).

Estos avances técnicos junto al desarrollo de nuevos códigos para la recogida de datos y la determinación estructural han hecho de la resolución de las estructuras un trabajo casi rutinario. También hay que hacer mención de las posibilidades que la radiación de sincrotrón ha abierto para el estudio de la materia bajo condiciones extremas de presión y temperatura. Gracias a ello, en los últimos 30 años se han podido descubrir nuevas transiciones de fase, algunas de las cuales han representado desafíos reales a teorías y a paradigmas comúnmente aceptados en Química. Este aspecto recibirá una atención especial a lo largo de este libro.

Toda esta riqueza de datos estructurales ha contribuido a desarrollar algoritmos evolutivos que, junto a los cálculos MQ, han ayudado a predecir nuevas estructuras cristalinas tanto en condiciones ambientales como en condiciones extremas de alta presión.

Este texto está pensado para estudiantes de Master y de Doctorado, aunque también, algunos capítulos pueden ser útiles para estudiantes de Grado siempre que hayan adquirido la base necesaria sobre el modelo iónico y sobre la cristalografía inorgánica. El lector debería estar familiarizado con conceptos como el modelo iónico de Pauling que interpreta las estructuras de los sólidos iónicos como compuestos por aniones y cationes, cuyos tamaños relativos son tenidos como uno de los factores primordiales que determinan las estructuras. Es en este punto en el que el lector encontrará ideas que disienten del modelo clásico y que, esperamos, ayudarán a comprender mejor las estructuras. Ha sido en los últimos años cuando estas ideas discrepantes están ganando terreno.

La razón principal para disentir de las ideas que sustentan el modelo iónico clásico está en que ese modelo no ha podido explicar el por qué las estructuras de los sólidos inorgánicos son como son. De acuerdo con C. A. Coulson, cualquier teoría de enlace debería proporcionar una explicación satisfactoria tanto de la energía como de la estructura de un compuesto dado. Resulta evidente que el modelo iónico, basado en las reglas de la relación de radios iónicos, no ha logrado ese objetivo.

A lo largo del texto, haremos una revisión de las ideas alternativas. Comenzaremos describiendo el trabajo pionero de O’Keeffe y Hyde (1985) que describía las estructuras como aleaciones rellenas de oxígeno. Trabajos posteriores de diversos autores (1986-2016), han aportado nuevas ideas que representan un verdadero desafío. Podemos mencionar, entre ellas: el mantenimiento de la topología y las distancias interatómicas de las estructuras metálicas en sus óxidos, el concepto que correlaciona la oxidación con la presión así como la aplicabilidad del concepto de Zintl-Klemm a las subredes catiónicas de los óxidos. En todos ellos, los ordenamientos catiónicos parecen ser el factor determinante de la estructura. El lector comprobará que estas nuevas ideas se combinan con conceptos más clásicos, normalmente usados en la química molecular. Citemos entre ellos el concepto de isolobularidad de Hoffmann, el concepto de hipervalencia de Musher, el modelo de estructuras resonantes, etc. Lo que estamos proponiendo en este texto es una nueva forma de contemplar las estructuras cristalinas, uniendo conceptos que, hasta ahora, habían sido exclusivos, o bien de la química molecular o bien de la química del estado sólido.

Las estructuras complejas serán disecadas hasta descubrir que esconden otras de compuestos más simples, incluso hasta identificar fragmentos de las estructuras de los elementos que la forman: una autopsia que nos permitirá ver las estructuras de una manera holística.

En los últimos capítulos daremos cuenta de cómo los cálculos de la **ELF** nos proporcionan datos sobre la localización de pares de enlace y pares libres en las aleaciones, cuyas posiciones coinciden con las de los átomos de oxígeno en muchos de los óxidos considerados. A través del texto hemos tratado de explicar las estructuras de una manera simple. El término “explicación” puede tener a veces un sentido amplio, ambiguo. Por el contrario, nosotros tratamos de describir las estructuras en términos de los ordenamientos reales más sencillos, hasta llegar a las “*estructuras elementales*”.

Este libro no pretende ser una mera descripción de estructuras sino dar a conocer las nuevas ideas que los lectores puedan aplicar a otros compuestos de interés para su investigación y/o docencia. Hay que resaltar que la visualización de las estructuras y el descubrimiento dentro de ellas de sus múltiples componentes *no es tarea fácil*. El descubrir cómo los distintos componentes se complementan e interconectan requiere esfuerzo y paciencia que, sin embargo, permitirán al lector la mejor comprensión de otros compuestos.

Pensando en profesores e investigadores, es de desear que estén familiarizados con el manejo de las Bases de Datos Cristalográficos así como con

los códigos para la representación de las estructuras. Con ello, podrán avanzar en el conocimiento de las leyes que las gobiernan y de sus propiedades emergentes. Esto último, menos explorado, está empezando a ser “*considerado*” por algunos cristalóquímicos. Nosotros coincidimos con el pensamiento de Jack Dunitz, cuando dijo: “*Las Bases de Datos Estructurales contienen cientos de miles de respuestas esperando preguntas*”. Nosotros hemos hecho algunas de esas preguntas a ICSD y algunas de sus repuestas las encontrará el lector en este libro.

Madrid 11 de Julio de 2012

Festividad de San Benito de Europa

De la edición española, en Madrid a 12 de Octubre de 2020



PRÓLOGO

PRÓLOGO

Me pide el autor que prologue esta edición en Español de su libro. Lo haré gustoso con la misma crítica, ligeramente modificada, que escribí en la revista Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química, con el fin de dar a conocer su obra (edición Inglesa) a los Químicos españoles.

El autor cita un par de veces, a lo largo del texto, una frase de Jack Dunitz: “*Las bases de datos de estructuras cristalinas contienen cientos de miles de respuestas esperando preguntas*”. Si esas preguntas que buscan las estructuras cristalinas fueran los “*Seis personajes en busca de autor*” de la obra de Pirandello, me atrevería a decir que lo han encontrado en Ángel Vegas. Y, como suele suceder en Ciencia cuando nuevos Principios comienzan a tomar cuerpo y cobrar sentido, esos cientos de miles de respuestas no requieren un enorme número de preguntas, sino las fundamentales. Con las preguntas en la mano se empieza a percibir que las respuestas son muchas veces una misma.

Confieso que, como docente de Química Inorgánica, la aproximación descriptiva a los sólidos como un empaquetamiento de esferas fue uno de los temas, al inicio de las asignaturas de química inorgánica, que siempre me incomodó y odié tener que explicar. Sigue siendo un asunto frustrante en igual medida para profesores y alumnos que quieran compartir el porqué de los hechos observables.

El avance de las metodologías ha llevado a la posibilidad de manejar con creciente precisión la función de localización electrónica (ELF) que demuestran con meridiana claridad la irrealidad de concebir los “sólidos iónicos” como un empaquetamiento de aniones y cationes, o los sólidos metálicos como empaquetamientos de esferas catiónicas en un mar homogéneo de cierto número de electrones libres. Esas imágenes “*de colegio*” pueden ser simples de transmitir pero son incómodas de defender cuando ya sabemos que no son ciertas. Solo la falta de alternativas ha venido haciendo justificable que esa aproximación se mantenga en la docencia universitaria. Yo, personalmente, huí en cuanto pude de tener que ocuparme de esa materia.

El libro de Ángel Vegas, ve la luz tras 5 años dedicados a ordenar y plasmar sus novedosas ideas sobre esta parte de la ciencia. Es el fruto de la madurez de un científico que ha dedicado más de treinta años a explorar caminos no convencionales en el campo de la Cristalografía, a aprender a mirar las estructuras cristalinas con ojos nuevos. El esfuerzo del autor a lo largo de esos treinta años de investigación parte de una impresionante capacidad del autor para reconocer, entre esos cientos de miles de estructuras de las bases de datos cristalográficos, miles de asociaciones que sugieren que esas incontables *respuestas* lo son a unas pocas preguntas que las asocian. Esas preguntas le conducen a la necesidad de realizar un impresionante trabajo de investigación experimental, examinando el efecto de altas presiones sobre las estructuras cristalinas para confirmar sus hipótesis basadas en las observaciones de las bases de datos.

Como resultado de todo ello el cuidadoso y clarificador relato del libro de Ángel Vegas nos ofrece una nueva lectura de los hechos que permite avanzar muy notablemente en la comprensión de las estructuras de los sólidos sobre la base de tres propuestas novedosas: 1) *la formulación de un nuevo concepto que relaciona oxidación y presión*; 2) *la observación de la permanencia de las distancias metal-metal en los óxidos metálicos y otros compuestos relacionados*; y 3) *La extensión del Concepto de Zintl-Klemm a los ordenamientos catiónicos de los óxidos*.

Es sabido que los pioneros no encuentran sus caminos pavimentados y que el resultado de sus recorridos no suele ser la confirmación de lo convencional. Este libro ofrece una nueva visión de los cristales inorgánicos, no sólo muy diferente de la convencional sino indudablemente mejor. Si los modelos de interpretación en ciencia reemplazan a otros es porque extienden la comprensión de lo observado a lo que los anteriores no explicaban. Este libro tiene todas las características de un nuevo modelo de los cristales inorgánicos que reemplaza al anterior. Personalmente, me redime del remordimiento por mi sentimiento de incomodidad con el modelo anterior y me reconcilia con el tema, por lo que estoy muy agradecido al autor.

Creo que este libro digital, que ahora edita la Universidad de Burgos, es indispensable en manos de todos los que tratan con la enseñanza e investigación de sólidos inorgánicos. Invito a todos los interesados, a todos los que comparten mi vieja incomodidad con el modelo clásico, a examinar las figuras 18.9 y 18.10 (Capítulo 18) que cotejan distribuciones de la ELF (Electron Localization Function) en la red de Ca a alta presión, y de la aleación BaSn, con las estructuras tipo NaCl y CsCl del óxido CaO y de la perovskita BaSnO₃, respectivamente. Quien no sienta el impacto inme-

diato de esas imágenes es que tiene un umbral de sensibilidad científica suficientemente bajo para poder continuar conviviendo con el viejo modelo.

Pablo Espinet

*Catedrático Emérito de Química Inorgánica
Universidad de Valladolid*



ABREVIATURAS

ABREVIATURAS

- AIM:** Átomos en moléculas (Atoms in Molecules)
- AMM:** Modelo de Aniones en matrices metálicas (Anions in Metallic Matrices Model)
- BP:** Par de electrones de enlace (Bonding Pair)
- BS:** Modelo de Bragg-Slater (Bragg-Slater Model)
- CN:** Número de Coordinación (Coordination Number)
- CSP:** Predicción de Estructuras Cristalinas (Crystal Structure Prediction)
- DE:** Densidad Electrónica (Electron Density)
- DFT:** Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory)
- DOS:** Densidad de Estados (Density of States)
- E:** Par de Electrones (Electron Pair)
- ELF:** Función de Localización de Electrones (Electron Localization Function)
- EZKC:** Concepto Extendido de Zintl-Klemm (Extended Zintl-Klemm Concept)
- GP:** Modelo iónico de Goldschmidt-Pauling (Goldschmidt-Pauling Model)
- HT:** Alta temperatura (High temperature)
- HP:** Alta presión (High pressure)
- HV_I:** Moléculas hipervalentes de tipo I (Hypervalent molecules of the type I)
- HV_{II}:** Moléculas hipervalentes de tipo II (Hypervalent molecules of the type II)
- IUCr:** Unión Internacional de Cristalografía (International Union of Crystallography)
- LAPW:** Ondas Planas aumentadas linealmente (Linear Augmented Planar Waves)
- LP:** Par solitario, Par de Lewis (Lone Pair, Lewis pair)
- MEM:** Métodos de máxima Entropía (Maximum Entropy Methods)
- MO:** Teoría de Orbitales Moleculares (Molecular Orbital)
- NMR:** Resonancia Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance)
- NNM:** Máximos No-nucleares (Non-nuclear Maxima)
- OKH:** O'Keeffe y Hyde
- OPC:** Concepto Oxidación-Presión (Oxidation-Pressure Concept)
- PTE:** Tabla Periódica de los Elementos (Periodic Table of the Elements)
- QCBED:** Difracción de Electrones de haz convergente (Quantitative Convergent Beam Electron Diffraction)
- QM:** Mecánica Cuántica (Quantum Mechanical)

S.G.: Grupo Espacial (Space Group)

TDS: Dispersión Térmica Difusa (Thermal Diffuse Scattering)

U_{Lat} : Energía Reticular (Lattice Energy)

VB: Teoría de Enlace de Valencia (Valence Bond Theory)

VBT: Termodinámica basada en los volúmenes (Volume-based Thermodynamics)

VSEPR: Teoría de la Repulsión de pares de electrones de la capa de valencia (Valence Shell Electron-Pair Repulsion)

XRD: Difracción de Rayos X (X-ray Diffraction)

ZKC: Concepto de Zintl-Klemm (Zintl-Klemm Concept)

bcc: ordenamiento cúbico centrado en el cuerpo (body-centred cubic)

bct: ordenamiento tetragonal centrado en el cuerpo (body centred tetragonal)

dhcp: ordenamiento hexagonal compacto doble (double hexagonal close-packing)

dist.: distorsionado (distorted)

fcc: ordenamiento cúbico centrado en las caras (face-centred cubic)

hcp: ordenamiento hexagonal compacto (hexagonal close-packing)

hp: alta presión (high pressure)

ht: alta temperatura (high temperature)

sc: ordenamiento cúbico simple (simple cubic)

sh: ordenamiento hexagonal simple (simple hexagonal)

tf: capa fina o capa delgada (thin film)

1

CAPÍTULO 1. **Las bases de la cristalografía clásica**

1.1. INTRODUCCIÓN

La cristalografía es la rama de la Ciencia que estudia los ordenamientos atómicos en los cristales así como las relaciones entre ellos. Su desarrollo comenzó tras las primeras determinaciones de estructuras inorgánicas por lo cual, esta parte de la ciencia ha tratado casi exclusivamente de los sólidos inorgánicos que, en su mayor parte, también se conocen como “compuestos iónicos”.

La mayoría de esas primeras determinaciones estructurales correspondieron a sólidos inorgánicos sencillos tales como NaCl, ZnS, SiO₂, TiO₂, CaF₂, etc. Por ello, desde 1913 en que los Bragg resuelven experimentalmente la primera estructura cristalina (NaCl) hasta mediados los años 20, comenzaron a surgir las primeras ideas sobre el enlace químico en estas fases sólidas. Tanto químicos como físicos trataron de explicar la formación de estas estructuras compactas, como la del NaCl, que había sido predicha por Barlow en 1898 [1], mucho antes de que Laue (1912) descubriera la difracción de los Rayos X por los cristales. Como hemos mencionado, la predicción de Barlow fue confirmada por los Bragg en 1913. Ambas estructuras están representadas en la Figura 1.1.

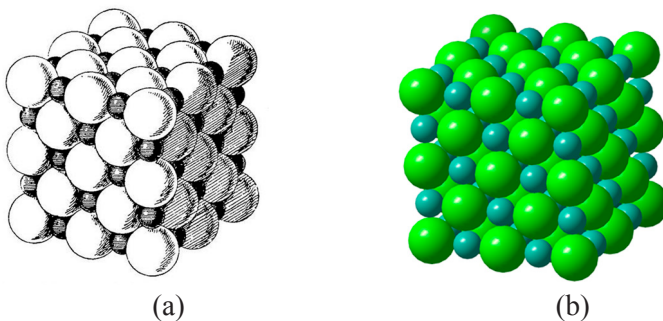


Figura 1.1. (a) Estructura de NaCl predicha por Barlow en 1898 [1] [Reproducida de Barlow (1898) *Z. Kristallogr.* **29**, 433-588, Figura 8]. La predicción se limitaba a la distribución espacial de los átomos de Na y Cl pero no a las dimensiones de la celdilla unidad. (b) Representación de la estructura determinada por difracción de rayos X por los Bragg en 1913. El parámetro de la celdilla cúbica es $a = 5.625 \text{ \AA}$.

La determinación experimental de las primeras estructuras simples condujo al desarrollo de modelos químicos y físicos que pudieran explicarlas y que son conocidos como “modelos de enlace”. En los primeros estadios se pensó que esos sólidos inorgánicos –la mayor parte óxidos y haluros– estaban formados por cationes (iones positivos) y aniones (iones negativos) que estabilizarían la estructura real por medio de fuerzas electrostáticas opuestas (atractivas y repulsivas). De aquí que se diera el nombre de “*modelo iónico*” al desarrollado para describir este modelo de enlace.

Tal como Coulson [2] estableció en su clásico libro “*Valence*”, cualquier teoría de enlace debe dar cuenta de dos hechos observables: *la energía y la estructura del compuesto*. Por ello, desde ahora y a lo largo de los primeros capítulos, vamos a examinar el grado en que el modelo iónico cumple con estos dos requisitos.

1.2. EL CÁLCULO DE LA ENERGÍA RETICULAR

El primer modelo iónico suponía que los cristales inorgánicos estaban constituidos por aniones y cationes que se mantenían unidos por interacciones electrostáticas. A partir de esta idea, Born y Landé (1918) denominaron con el nombre de energía reticular a la energía desprendida cuando aniones y cationes se aproximan para formar el compuesto. Esta energía reticular U_{Lat} , de naturaleza predominantemente electrostática fue calculada mediante la ecuación:

$$U_{Lat} = - \frac{N M Z^+ Z^- e^2}{4 \pi \epsilon_0 d_0} (1-1/n) \quad (1)$$

en la que N es el número de Avogadro, M es la constante de Madelung, Z^+ y Z^- las cargas nominales del catión y del anión respectivamente, e es la carga del protón, ϵ_0 la contante dieléctrica del vacío, d_0 es la distancia de equilibrio entre el catión y el anión y finalmente, n es el parámetro de Born que tiene en cuenta la compresibilidad de los iones.

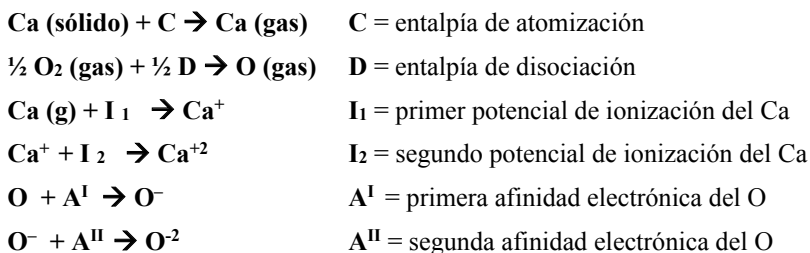
Esta expresión de la energía reticular nos presenta la formación de un compuesto iónico como la unión de iones de signo opuesto que, al aproximarse “*desde el infinito*” minimizan su energía a la distancia de equilibrio d_0 , distancia a la cual se equilibran las fuerzas atractivas y repulsivas. Representaciones de esta función potencial pueden encontrarse en cualquier texto de Química Inorgánica.

Dentro de la ecuación de Born-Landé, la constante de Madelung M juega un papel muy importante. M es un factor geométrico que contiene

implícitas ambas contribuciones: las fuerzas atractivas entre iones de distinto signo y también las repulsivas entre los iones del mismo signo. Hay que subrayar que la constante **M** *no es característica del compuesto sino del tipo de estructura*. Su valor viene determinado sólo por la geometría de la estructura y *es independiente de los radios iónicos y de las cargas de los iones*. Consecuentemente, el cálculo de la energía reticular quedaría limitado a compuestos iónicos simples como los mencionados anteriormente. Otras estructuras más complejas como ortosilicatos (Mg_2SiO_4), ortofosfatos (FePO_4) o la sílice (SiO_2), con fuertes enlaces covalentes X-O, necesitan modelos electrostáticos ajustados a esos hechos. En particular, compuestos como la blenda ZnS serán tratados de forma especial más adelante.

1.3. EL CICLO DE BORN-FAJANS-HABER

Para comprobar la utilidad del modelo iónico en el cálculo de U_{Lat} se requiere el uso de un ciclo termodinámico basado en los valores experimentales de la entalpía de formación ΔH_f^0 . Born, Fajans y Haber [3] describieron este ciclo tal como se indica a continuación, para el óxido CaO (tipo NaCl) como ejemplo.



U_{Lat} = Energía reticular desprendida cuando los iones Ca^{2+} y O^{2-} se aproximan desde el infinito hasta la distancia de equilibrio.

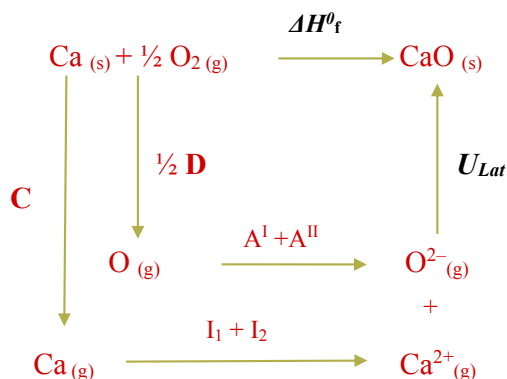
ΔH_f^0 = Entalpía standard de formación del CaO (sólido) a partir de Ca (sólido) y O_2 (gas), sus elementos en sus estados standard [4].

Todos esos procesos entálpicos están integrados en la siguiente expresión del ciclo de Born-Fajans-Haber (2), a partir de la cual, y aplicando la ley de Hess, se pueden obtener los valores de la energía reticular U_{Lat} . Recordemos, que el cálculo sólo puede realizarse si disponemos de los valores experimentales de las entalpías de formación de los compuestos:

$$\Delta H_f^0 = \text{C} + \text{I}_1 + \text{I}_2 + \frac{1}{2} \text{D} + \text{A}^I + \text{A}^{II} + U_{Lat} \quad (2)$$

La mayoría de las entalpías involucradas en el ciclo de Born-Fajans-Haber pueden obtenerse experimentalmente con diferente grado de precisión. Por ejemplo, la medida de la segunda afinidad electrónica A^{II} para el oxígeno es problemática y, por lo tanto, sin esa magnitud, la energía reticular U_{Lat} no podría calcularse con la ecuación (2) sino que habría que obtenerla teóricamente con la ecuación (1).

En este punto conviene subrayar que estos ciclos termodinámicos *podrían tomarse como un mero juego de números* si tenemos en cuenta que la variación de energía de todo proceso químico solo depende de los estados inicial y final.



Esquema 1. El ciclo de Born-Fajans-Haber

Desde 1917, las ideas de Madelung, Haber y Born que estaban fundamentadas en un modelo predominantemente electrostático, comenzó a ser aceptado por su capacidad de predecir, razonablemente, las entalpías de formación (ΔH^0_f) de algunos compuestos inorgánicos. Hay que insistir en que algunos de los procesos del Esquema 1, tales como el proceso de atomización C o la energía de disociación D de las moléculas de O_2 , unido a las respectivas ionizaciones (I_1 , I_2 , A^{I} y A^{II}) de cada uno de los átomos, puede llevarnos a pensar que los sólidos iónicos se forman por la acción de *fuerzas electrostáticas atractivas entre iones de carga opuesta, y repulsivas entre iones de la misma carga*.

El concepto de cargas puntuales que interaccionan por fuerzas electrostáticas y que sirvieron para calcular la constante de Madelung M y por lo tanto la energía U_{Lat} , condujo a reconocer que los cristales estaban formados por iones a los cuales habría que asignarles un tamaño que se materializó posteriormente en los valores de los *radios iónicos* que se discutirán en los Capítulos 2 y 3.

1.4. LA FALTA DE UN MODELO DE ENLACE PARA COMPUESTOS IÓNICOS

El modelo que acabamos de describir, basado en la atomización de los metales y la disociación de moléculas de O_2 , seguidas de su ionización en el infinito y que se aproximan ya “ionizados”, por medio de atracciones electrostáticas, hasta formar un sólido, puede resultar intuitivo pero está lejos de la realidad. Por esta razón, los intentos efectuados para que los valores calculados de la energía U_{Lat} se ajustaran a los valores experimentales, necesitaron incluir contribuciones covalentes, polarizabilidad de los iones, etc., lo cual nos lleva a concluir con Waddington [5] que “...the development of lattice energy is largely an account of the development of the ideas about non-electrostatic forces”. En este contexto, Aslanov [6] introdujo la existencia de fuerzas atractivas de van der Waals entre aniones para justificar los valores de la energía reticular en compuestos con estructuras del tipo NaCl o CsCl. Interacciones entre iones del mismo signo, en particular aniones, han sido objeto de estudios más recientes [7] que serán discutidos en posteriores capítulos.

El análisis riguroso de muchos de estos aspectos, incluyendo energética, enlace, polarizabilidad y números de coordinación en sólidos iónicos llevó a O’Keeffe [8] a reconocer la imposibilidad de extraer conclusiones definitivas sobre la validez del modelo iónico. El autor concluyó diciendo que: “when we say that a crystal is *ionic* what is implied is that some simple properties of the crystal are well described by the ionic model”. Además advirtió de que: “some quantities such as ionic radii or ionicity are sometimes useful concepts but are in principle not determinable”. Estos aspectos se discutirán en los Capítulos 2 y 3.

El hecho de que el cálculo de la energía reticular tenga que hacerse por medio del ciclo de Born-Fajans-Haber, sugiere que el “modelo iónico”, *más que un modelo de enlace debería considerarse como un “modelo termodinámico”*, en el cual cada proceso químico viene marcado por los estados inicial [$Ca_{(s)}$ and $O_{2(g)}$] y final [$CaO_{(s)}$]. *Los procesos intermedios son ideales y sirven únicamente como herramientas para calcular las funciones termodinámicas de estado, como, por ejemplo, la entalpía del proceso.* La entalpía de atomización C podría servir como el mejor ejemplo de tales procesos ideales.

A este respecto habría que decir que los cálculos mecánico-cuánticos también permiten obtener valores precisos de la entalpía de formación (ΔH_f^0). Estos métodos, al igual que el cálculo de la U_{Lat} en el modelo iónico, también necesitan de la información previa de la estructura del compuesto. No obstante, los primeros, poseen la ventaja de suministrar “*a posteriori*” información adicional sobre la naturaleza del enlace y ciertas propiedades físicas que el modelo iónico no puede ofrecer.

1.5. LA CONTRIBUCIÓN DE LA TERMODINÁMICA BASADA EN VOLÚMENES

Otro modo de evitar los problemas asociados con el cálculo de las magnitudes implicadas en el ciclo de Born es mediante la aplicación de la teoría llamada “Termodinámica Basada en Volúmenes” (VBT), desarrollada por Jenkins y colaboradores [9]. Este modelo establece una nueva relación entre el volumen de la celda unidad, V_{cell} y magnitudes termodinámicas tales como la energía reticular U_{Lat} y la entropía S de forma que la VBT proporciona un nexo inapreciable entre los datos estructurales (volumen de la fórmula unidad, $V_m = V_{cell}/Z$) y la termodinámica.

El interés del modelo VBT radica en que los valores de la entalpía de formación ΔH_f^0 se pueden obtener a partir de los volúmenes de la celda unidad, haciendo innecesario el complejo problema de la determinación experimental de algunas magnitudes contenidas en el ciclo de Born-Fajans-Haber y, al mismo tiempo, evitando el manejo de problemas conceptuales conflictivos, tales como la atomización de las redes metálicas, el verdadero papel de las fuerzas electrostáticas o la covalencia inherente a algunos grupos como SiO_4 o PO_4 , entre otros. El modelo no requiere ningún detalle estructural sino solamente el volumen de la fórmula unidad V_m y su gran utilidad consiste en proporcionarnos una medida de la estabilidad relativa de las estructuras.

El desarrollo del modelo VBT ha sido explicado en detalle en varios artículos [9, 10] y como ejemplo de su aplicación puede servirnos su capacidad para predecir la estabilidad termodinámica de compuestos por ahora inexistentes como Na_2SO_2 y Na_2SeO_2 [11] y de cómo la existencia del anión $(\text{SO}_2)^{2-}$, detectado en disolución [12, 13], abre la posibilidad de aislar las correspondientes sales. Este punto será tratado en detalle en el Capítulo 18.

1.6. CÁLCULO DE LA ENERGÍA POR MÉTODOS MECÁNICO-CUÁNTICOS

Las anteriores secciones nos ponen frente a un hecho: no existe ningún *modelo de enlace para los compuestos iónicos*, problema que está íntimamente unido a la incertidumbre en la predicción de sus estructuras. Se podría argumentar que las predicciones resultan innecesarias cuando cientos de miles de estructuras han sido ya resueltas experimentalmente y están disponibles en las bases de datos. Sin embargo, hay que resaltar que todas esas estructuras tuvieron que *resolverse* porque *no pudieron predecirse* con los modelos existentes.

La dificultad de predecir estructuras inorgánicas contrasta con los avances logrados con los compuestos moleculares. En estos últimos, la predicción

ha venido facilitada por la existencia de otros modelos de enlace tales como el Enlace de Valencia (**VB**) de Pauling o la teoría de orbitales moleculares (**MO**) de Hund, Mulliken, Slater y Lennard-Jones. También es verdad que la mecánica molecular también ha contribuido a predecir conformaciones moleculares.

Volviendo de nuevo al cálculo de la energía de una molécula cualquiera, dicha energía puede obtenerse al resolver la ecuación de Schrödinger que es independiente del tiempo [14]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (3)$$

Puesto que la función de onda Ψ de una molécula depende de su composición y de su configuración estructural, conociendo ésta, se puede obtener su función de onda y, por tanto, calcular su energía.

Desde este punto de vista, la química molecular está más próxima a la predicción y, sobre todo, a explicar las estructuras, que la química del estado sólido. Sin embargo, los modelos del enlace de valencia o las teorías de orbitales moleculares, no han podido aplicarse a los sólidos inorgánicos, impidiendo así dar una visión, al menos aproximada, de sus esqueletos. A diferencia de las moléculas orgánicas, las dificultades para anticipar las estructuras inorgánicas en base a enlaces direccionales ha estimulado, probablemente, la búsqueda de métodos predictivos basados, no sólo en cálculos “*ab initio*”, sino también en similitudes topológicas con compuestos afines. Por ello, la predicción de estructuras se ha convertido en uno de los mayores desafíos para la química del estado sólido.

1.7. ¿SE PUEDEN PREDECIR LAS ESTRUCTURAS?

La capacidad de los modelos predictivos, incluso para sólidos simples, continúa siendo motivo de controversia entre distintos autores. Maddox [15] definió esta incapacidad predictiva como un “escándalo en las ciencias físicas” y Gavezzotti [16] abundó en las mismas ideas. Las razones de semejante incapacidad son debidas en parte a las relaciones inversas entre orden y energía, por un lado, y por otro lado, entre la dimensionalidad y la diversidad de estructuras cristalinas plausibles. Es decir, las posibilidades de que una búsqueda aleatoria pueda encontrar el estado fundamental disminuyen exponencialmente a medida que aumenta el número de átomos que forman la estructura.

Aunque ese desafío sigue vigente en nuestros días, se han producido algunos avances al aumentar la capacidad computacional, el desarrollo de nuevos códigos basados en primeros principios mecánico-cuánticos y también

con el desarrollo de métodos globales de búsqueda. Nuestra intención no es hacer aquí una descripción detallada de los diferentes métodos sino, más bien, enumerar brevemente las contribuciones más significativas a la Predicción de Estructuras Cristalinas (CSP), como veremos en la siguiente sección. El lector puede encontrar recopilaciones de estos métodos en las referencias [17-19].

1.8. LOS MÉTODOS PREDICTIVOS

Debemos distinguir entre dos métodos predictivos que, a menudo, son confundidos: el primer método es el modelado estructural y el segundo método es la predicción de la estructura. El modelado estructural consiste en la minimización de la energía reticular por medio de potenciales interatómicos. Esta técnica se ha convertido en una rutina y, cuando se aplica a sólidos inorgánicos, los parámetros de la celdilla unidad pueden reproducirse con un error del 1%. Sin embargo, hay que hacer mucho hincapié en que *tales cálculos no son predicciones* pues parten de una estructura previa de la que se conocen las coordenadas atómicas.

Por el contrario, las predicciones deben comenzar sin ninguna información empírica sobre las posiciones atómicas en la celda unidad. Más aún, los genuinos métodos predictivos no deberían incluir ni siquiera los valores experimentales de la celda unidad. Esta debería obtenerse a partir del contenido de la celdilla como único dato de entrada.

A continuación vamos a describir algunos de los métodos usados en la Predicción de Estructuras Cristalinas (CSP):

1. *Muestreo aleatorio.*- Freeman y Catlow [20] fueron los pioneros en emplear este método que fue seguido posteriormente por van Eijck y Kroon [21] y también por Pickard y Needs [22, 23]. El método no es *inteligente* y funciona bien para agregados atómicos pequeños (alrededor de 10 átomos). De esta manera se han obtenido *paisajes de energía* de agregados $(MX)_{12}$ de materiales con esqueletos tetraédricos (wurtzita o sphalerita) tales como LiF, BeO, BN, AlN, entre otros. Es de destacar un estudio similar realizado sobre CuF, compuesto muy debatido en el siglo pasado al que, en un primer estudio, se le había asignado la estructura tipo sphalerita pero cuya síntesis nunca pudo reproducirse. Por el contrario, predicciones teóricas [24] asignaron a CuF una estructura tipo cinabrio (HgS).
2. *Simulación por recocido.* – Este método tampoco es *inteligente* y deriva de conceptos sencillos basados en el recocido físico [25-27]. Así, cuando un metal fundido se enfría lentamente, los átomos pueden cris-

talizar alcanzando el mínimo global de energía. Dentro de la simulación dinámica molecular (criterio Metropolis) la temperatura inicial del fundido se supone lo suficientemente alta como para permitir que el sistema pueda vencer barreras de energía entre mínimos locales, obteniendo así otras fases. Este método ha sido utilizado por Schön y Jansen [27, 28] como ayuda en la *síntesis planificada*.

3. *Métodos basados en algoritmos genéticos*. – Estos procedimientos son *inteligentes* y se fundamentan en algoritmos evolutivos que actúan sobre una población de estructuras. Están concebidos para evitar los problemas asociados con un único punto de partida. El algoritmo funciona imitando la evolución Darwiniana o Lamarckiana [29-33]. El código USPEX [34] emplea un algoritmo evolutivo híbrido.

El uso de estas técnicas computacionales en los estudios estructurales de sólidos complejos está en continuo avance de forma que actualmente podemos ver algunas predicciones genuinas para distintos tipos de materiales. Sin embargo, de acuerdo con Woodley y Catlow [17] *la predicción estructural continuará desafiando a nuestra ingenuidad durante muchos años más*.

1.9. LAS ESTRUCTURAS CONTINÚAN INEXPLICADAS

En muchos casos, la predicción estructural (CSP) está basada en el tratamiento de datos y en el uso de similitudes estructurales con compuestos relacionados. Véanse, por ejemplo, las predicciones de nuevas fases de Li_2S y Na_2S a altas presiones [28, 35-37]. De forma similar, se ha predicho una nueva fase a alta presión para el nitrógeno [38] que reproduciría el esqueleto del pseudo-P formado por los átomos de Si^{-1} en la fase de Zintl SrSi_2 . También se ha predicho la posible estabilización de la estructura Bc8 para el carbono a $P > 2000$ GPa [39] y que se estabiliza para Si y Ge a presiones mucho más bajas [40].

Si bien, hasta ahora, hemos tratado de la capacidad de cálculo de las energías de los compuestos, problema que puede abordarse tanto por la MQ como por la VBT [9] y que nos permiten deducir la estabilidad de un compuesto desconocido al que se le asigna una estructura, debemos poner de nuevo sobre la mesa las ideas de Coulson que decían que cualquier modelo de enlace debe dar cuenta de *la energía y la estructura*. Ya hemos visto que se pueden obtener valores razonables de ΔH_f^0 and U_{Lat} para compuestos sencillos. Sin embargo, el segundo problema, *la estructura*, permanece sin solución. Como veremos en el Capítulo 2, nadie ha podido hasta ahora explicar por qué las estructuras son como son y, menos aún, predecir el tipo de estructura que adoptará un nuevo compuesto.

En conclusión, a pesar de los esfuerzos realizados por los teóricos del estado sólido y tras una centuria de difracción de Rayos X, las razones por las que NaCl, SiO₂, TiO₂, ZnO, ZnS, etc. adoptan sus estructuras, sigue siendo una incógnita. Los cientos de miles de estructuras que conocemos hasta ahora tuvieron que ser determinadas porque no pudieron predecirse. Pero aunque la predicción hubiera sido posible, las explicaciones permanecen desconocidas. La predicción y la explicación de las estructuras son todavía un desafío que hace difícil que el llamado “modelo iónico” pueda considerarse como un verdadero modelo de enlace.

RESUMEN

Desde los años 1920, los sólidos inorgánicos, en su mayoría óxidos, se han considerado constituidos por cationes positivos y aniones negativos formando una estructura estabilizada por interacciones electrostáticas. Este modelo, aceptado universalmente por su capacidad de predecir tanto la entalpía ΔH_f° como la energía reticular U_{Lat} mediante el ciclo de Born-Haber-Fajans, ha sido incapaz de predecir las estructuras de los compuestos. Puesto que cualquier teoría de enlace debería dar cuenta tanto de la energía como de la estructura de un compuesto dado, *el modelo iónico no debería considerarse como un modelo de enlace sino más bien como un modelo termodinámico*. Cálculos mecánico-cuánticos y cálculos basados en la Termodinámica Basada en Volúmenes (VBT) también proporcionan valores precisos de la energía pero hay que advertir, que dichos cálculos necesitan de la información estructural previa. Incluso, los códigos desarrollados para la Predicción de las Estructura Cristalinas, basados en el manejo de datos previos, así como en algoritmos evolutivos, se han mostrado incapaces de realizar predicciones ab initio. Sin embargo, aunque la *predicción* fuera posible, las estructuras inorgánicas tienen que ser *explicadas*, un desafío para que el modelo iónico se pueda mantener como un verdadero *modelo de enlace*.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Barlow W. (2015). XXVI. Geometrische Untersuchung über eine mechanische Ursache der Homogenität der Struktur und der Symmetrie; mit besonderer Anwendung auf Krystallisation und chemische Verbindung. *Z. Kristallogr. Crystalline Materials* (1898) **29**, 433-588.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1898.29.1.433>

- [2] Coulson C.A. (1961) *Valence*. 2nd Edition, London: Oxford University Press.
- [3] Born M. (1919) *Verhandl. Deut. Physik. Ges.* **21**, 13; F. Haber (1919) *Verhandl. Deut. Physik. Ges.* **21**, 750.
- [4] Jenkins H.D.B. (2008) “*Chemical Thermodynamics – at a glance*”, Blackwell Publishing. ISBN 978-1-4051-3997-7.
<https://doi.org/10.1002/9780470697733>
- [5] Waddington T.C. (1959). Lattice Energies and their Significance in Inorganic Chemistry. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1**, 159-218. H.J. Emeleus and A.G. Sharpe Eds., Academic: New York.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60254-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60254-X)
- [6] Aslanov L.A. (1991) Effect of van der Waals Forces on Crystalline Structures. *Russ. J. Inorg. Chem.* **36**, 1707-1712.
- [7] Nelyubina Yu.V., Antipin M.Yu., Lyssenko K.A. (2010) Anion – anion interactions: their nature, energy and role in crystal formation. *Russ. Chem. Rev.* **79**, 167-187.
<https://doi.org/10.1070/RC2010v079n03ABEH004120>
- [8] O’Keeffe M. (1981) Some Aspects of the Ionic Model in Crystals, Vol. II, Chapter 13 in *Structure and Bonding in Crystals*, M. O’Keeffe and A. Navrotsky Eds. Academic Press: New York.
- [9] Jenkins H.D.B., Glasser L., Klapötke T.M., Crawford M.J., Bhasin K.K., Lee J., Schrobilgen G.J., Sunderlin L.S., Liebman J.F. (2004). The Ionic Isomegetic Rule and Additivity Relationships: Estimation of Ion Volumes. A Route to the Energetics and Entropies of New, Traditional, Hypothetical, and Counterintuitive Ionic Materials. *Inorg. Chem.* **43**, 6238-6248. <https://doi.org/10.1021/ic049186j>
- [10] Glasser L., Jenkins H.D.B. (2011) Ambient Isobaric Heat Capacities, $C_{p,m}$ for Ionic Solids and Liquids: An Application of Volume-Based Thermodynamics (VBT). *Inorg. Chem.* **50**, 8565-8569.
<https://doi.org/10.1021/ic201093p>
- [11] Vegas A., Liebman J.F., Jenkins H.D.B. (2012). Unique thermodynamic relationships for ΔH_f° and ΔG_f° for crystalline inorganic salts. I. Predicting the possible existence and synthesis of Na_2SO_2 and Na_2SeO_2 . *Acta Cryst. B* **68**, 511-527. <https://doi.org/10.1107/S0108768112030686>
- [12] Svarovsky S.A., Simoyi R.H., Makarov S.V. (2000) Reactive oxygen species in aerobic decomposition of thiourea dioxides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 511-514. <https://doi.org/10.1039/a907816i>

- [13] Makarov S.V., Sal'nikov D.S., Pogorelova A.S. (2010). Acid-base properties and stability of sulfoxylic acid in aqueous solution. *Russ. J. Inorg. Chem*, **55**, 301-304. [*Zhur. Neorg. Khimii*, **55**, 309-312]. <https://doi.org/10.1134/S0036023610020269>
- [14] Atkins P., Friedman R. (2005) *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press: London.
- [15] Maddox J. (1988) Crystals from 1st Principles. *Nature* **335**, 201-201. <https://doi.org/10.1038/335201a0>
- [16] Gavezzotti A. (1994) Are Crystal Structures Predictable? *Acc. Chem Res.* **27**, 309-314. <https://doi.org/10.1021/ar00046a004>
- [17] Woodley S. M., Catlow R.C.A. (2008) Crystal structure prediction from first principles. *Nature Materials* **7**, 937-946. <https://doi.org/10.1038/nmat2321>
- [18] Marqués M., Morales A., Menéndez M.A. (2015) *An Introduction to High-Pressure Science and Technology*. Chapter 4. London: Taylor & Francis.
- [19] Jansen M. (2015) Conceptual Inorganic Materials Discovery - A Road Map. *Adv. Mater.* **27**, 3229-3242. <https://doi.org/10.1002/adma.201500143>
- [20] Freeman C.M., Catlow C.R.A. (1992) Structure predictions in inorganic solids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 89-91. <https://doi.org/10.1039/c39920000089>
- [21] van Eijck B.P., Kroon J. (1999) U-Pack program package for crystal structure prediction: Force fields and crystal structure generation for small carbohydrate molecules. *J. Comput. Chem.* **20**, 799-812. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199906\)20:8%3C799::AIDJCC6%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199906)20:8%3C799::AIDJCC6%3E3.0.CO;2-Z)
- [22] Pickard C.J., Needs R.J. (2006) High-pressure phases of silane. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 045504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.045504>
- [23] Pickard C.J., Needs R.J. (2007) When is H₂O not water? *J. Chem. Phys.* **127**, 244503(2007). <https://doi.org/10.1063/1.2812268>
- [24] Walsh A., Catlow C.R.A., Galvelis R., Scanlon D.O., Schiffrmann F.S., Alexey A., Woodley S.M. (2012). Prediction on the existence and chemical stability of cuprous fluoride. *Chemical Science* **3**, 2565-2569. <https://doi.org/10.1039/c2sc20321a>
- [25] Kirkpatrick S., Gellat J.C.D., Vecchi M.P. (1983) Optimization by simulated annealing *Science* **220**, 671-680. <https://doi.org/10.1126/science.220.4598.671>

- [26] Pannetier J., Bassas-Alsina J., Rodríguez-Carvajal J., Caignaert V. (1990) Prediction of Crystal Structures from Crystal-Chemistry Rules by Simulated Annealing. *Nature* **346**, 343-345. <https://doi.org/10.1038/346343a0>
- [27] Schön J.C., Jansen M. (1996) First step towards planning of syntheses in solid-state chemistry: Determination of promising structure candidates by global optimization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1287-1304. <https://doi.org/10.1002/anie.199612861>
- [28] Schön J.C., Wevers M.A.C., Jansen M. (2001) Prediction of high pressure phases in the systems Li_3N , Na_3N , $(\text{Li},\text{Na})_3\text{N}$, Li_2S and Na_2S . *J. Mater. Chem.* **11**, 69-77. <https://doi.org/10.1039/b002956o>
- [29] Coley, D.A. (1999) *An Introduction to Genetic Algorithms for Scientists and Engineers*, Singapore: World Scientific Publ. Co. <https://doi.org/10.1142/3904>
- [30] Roberts C., Johnston R.L., Wilson N.T. (2000) A genetic algorithm for the structural optimization of Morse clusters. *Theor. Chem. Acc.* **104**, 123-130. <https://doi.org/10.1007/s002140000117>
- [31] Turner G.W., Tedesco E., Harris K.D.M., Johnston R.L., Kariuki B.M. (2000) Implementation of Lamarckian concepts in a Genetic Algorithm for structure solution from powder diffraction data. *Chem. Phys. Lett.* **321**, 183-190. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00318-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00318-3)
- [32] Woodley S.M. (2004) in Applications of Evolutionary Computation in Chemistry. *Struct. Bond.* **110**, 95-132. <https://doi.org/10.1007/b13934>
- [33] Abraham N.A., Probert M.I.J. (2006) A periodic genetic algorithm with real space representation for crystal structure and polymorph prediction. *Phys. Rev. B* **73**, 224104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.224104>
- [34] Oganov A.R., Glass C.W. (2006) Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications. *J. Chem. Phys.* **124**, 244704. <https://doi.org/10.1063/1.2210932>
- [35] Vegas A., Grzechnik A., Syassen K., Loa I., Hanfland M., Jansen M. (2001) Reversible phase transitions in Na_2S under pressure: a comparison with the cation array in Na_2SO_4 . *Acta Cryst. B* **57**, 151-156. <https://doi.org/10.1107/S0108768100016621>
- [36] Schön J.C., Čančarević Z., Jansen M. (2004) Structure prediction of high-pressure phases for alkali metal sulfides *J. Chem. Phys.* **121**, 2289-2304. <https://doi.org/10.1063/1.1766013>

- [37] Čančarevic Z., Schön J.C., Jansen M. (2008) Stability of Alkali Metal Halide Polymorphs as a Function of Pressure. *Chem. Asian J.* **3**, 561-572. <https://doi.org/10.1002/asia.200700323>
- [38] Ma Y., Oganov A.R., Li Z., Yu Xie, Kotakoski J. (2009) Novel High Pressure Structures of Polymeric Nitrogen. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 065501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.065501>
- [39] Sun J., Klug D.D., Martoňák R. (2009) Structural transformations in carbon under extreme pressure: Beyond Diamond. *J. Chem. Phys.* **130**, 194512. <https://doi.org/10.1063/1.3139060>
- [40] Kasper J.S., Richards S.M. (1964). The crystal structures of new forms of silicon and germanium. *Acta Cryst.* **17**, 752-755. <https://doi.org/10.1107/S0365110X64001840>

2

CAPÍTULO 2. **La segunda base del modelo iónico:** **Empaquetamientos compactos de** **aniones y el tamaño de los iones**

2.1. LAS PRIMERAS ESTRUCTURAS: SU INFLUENCIA EN EL MODELO IÓNICO

El modelo iónico describe las estructuras como empaquetamientos compactos de aniones grandes y de cationes pequeños, estos últimos localizados en los intersticios del empaquetamiento aniónico. Como vimos en el Capítulo 1, el modelo iónico estuvo influenciado por conceptos tales como la constante de Madelung **M** y también por resultados experimentales como la geometría observada en las primeras estructuras cristalinas resueltas. NaCl por los Bragg en 1913 y otras resueltas con posterioridad.

Independientemente de las estructuras compactas, Lewis y Langmuir publicaron en 1916 el concepto de *enlace covalente*, que fue definido como un par de electrones compartidos por dos átomos, de forma que cada uno de ellos completaría un octete en su capa de valencia. Así, *la compartición de pares de electrones y la regla del octete* fueron dos de las ideas más fructíferas de ese momento. Aunque compuestos como NaCl, podían imaginarse formados por moléculas discretas Na–Cl unidas por enlaces covalentes, la resolución de la estructura por los Bragg mostró que los cationes Na⁺ y los aniones Cl⁻ formaban una estructura tri-dimensional, más acorde con el modelo de atracciones electrostáticas.

Tabla 2.1. Compuestos y elementos cuyas estructuras cristalinas se determinaron en los primeros años de la cristalografía de Rayos X.

Año	Compuestos Inorgánicos
1913	NaCl (Bragg & Bragg) C (diamante) (Hull & Bragg)
1914	MnS ₂ (Ewald & Friedrich) Cu, CaF ₂ (W.L. Bragg)
1915	Fe ₃ O ₄ (W.L. Bragg) MgAl ₂ O ₄ (W.L. Bragg)
1916	C, Si, LiF (Debye & Scherrer) KCl (Wagner) Ag, Au (Vegard) TiO ₂ , SnO ₂ (Vegard)
1917	CuFeS ₂ (Burdick & Ellis) Li, Na, K, Al, Mg, C-grafito, Fe, Ni (Hull)
1918	NaF (Debye & Scherrer), SiC (Burdick & Owen)
1919	Sn (Bijl & Kolkmeijer), Cr, Co-fcc, Co-hcp (Hull & Davey), KCl, KBr, KI (Hull), Mn(OH) ₂ (Aminoff)
1920	NaClO ₃ , NaBrO ₃ (Kolkmeijer, Bijvoet & Karssen), Cs(ICI ₂) (Wyckoff), Pb(MoO ₄), Ca(WO ₄) (Dickinson), NaF, MgO (W.L. Bragg), NiO (Davey & Hoffmann), NaNO ₃ , MnCO ₃ , CaCO ₃ (Wyckoff), Ta, Ru (Hull & Davey), Sb (James & Tunstall) Th (Bohlin)

Es importante tener en cuenta las estructuras que fueron resueltas en los primeros años de la cristalografía de Rayos X (ver Tabla 2.1). Algunas de ellas (C, Si, Sn y Sb) representaban una prueba valiosa para confirmar la validez del enlace covalente y la regla del octete. Por el contrario, otros muchos compuestos (NaCl , CaF_2 , Fe_3O_4 , MgAl_2O_4 , NiO , NaF , etc.) fueron considerados como evidencias de la existencia de los iones que indujeron la formulación del modelo iónico. Así, algunas de estas últimas estructuras se describieron como empaquetamientos compactos de aniones en los que los cationes ocupaban huecos octaédricos y/o tetraédricos.

Por ejemplo, en NaCl , grandes aniones Cl^- forman un empaquetamiento cúbico, con todos los huecos octaédricos ocupados por cationes Na^+ . En la espinela (MgAl_2O_4) un empaquetamiento fcc de átomos de O ligeramente distorsionado tenía la mitad de los huecos octaédricos ocupados por cationes Al^{3+} mientras que $\frac{1}{8}$ de los huecos tetraédricos estaban ocupados por los cationes Mg^{2+} .

2.2. DOS MODELOS OPUESTOS PARA EXPLICAR LAS ESTRUCTURAS: EL MODELO DE GOLDSCHMIDT-PAULING Y EL DE BRAGG-SLATER

La explicación de las estructuras de compuestos iónicos tales como NaCl , LiF , SiO_2 , MgO , NiO y MgAl_2O_4 no fue fácil. En los primeros estadios, la simplicidad de la estructura de NaCl , y las de los compuestos isoestructurales LiF , MgO y NiO , llevó a describir las estructuras como empaquetamientos de *esferas rígidas* (fcc o hcp). Esta imagen que parecía ser una regla de oro, sólo era una mera descripción. De ninguna manera podría tomarse como una explicación sino un mero modelo geométrico concebido *a posteriori*.

El hecho de que los cationes ocuparan huecos de diferente tamaño, condujo a pensar que el tamaño atómico debía ser una magnitud esencial en la formación de la estructura, por lo cual parecía necesario asignar un radio a cada ion. Desde los primeros momentos surgió una controversia sobre el tamaño atómico. Como hemos visto anteriormente, Bragg [1] propuso un modelo de radios atómicos con cationes grandes y aniones pequeños mientras que Goldschmidt [2-4] propugnó el modelo opuesto que asignaba radios grandes a los aniones y pequeños a los cationes.

Aunque en los años 20 hubo controversia sobre el tamaño de los átomos, como lo demuestran las contribuciones de Fajans y Grimm [5], Fajans y Herzfeld [6], Landé [7], Wasastjerne [8] y Huggins [9], la comunidad científica adoptó el modelo de Goldschmidt que fue secundado por Pauling [10], y revisado posteriormente por él mismo en 1947. Los valores asignados a los

radios iónicos fueron renovados empíricamente [11] y siguen utilizándose en la actualidad. El lector puede encontrar las bases de este modelo en el Capítulo VI del texto póstumo de Goldschmidt [12], titulado “Geochemistry” así como en el libro clásico de Pauling “The Nature of the Chemical Bond” [13]. De ahora en adelante nos referiremos a estos radios iónicos como los radios de Goldschmidt-Pauling (**GP**).

Conviene advertir de que Bragg nunca concedió sentido físico a los radios atómicos. En su lugar, los utilizó sólo como una herramienta para predecir distancias interatómicas en el proceso de resolución de las estructuras cristalinas. Además, los radios atómicos de Bragg tenían la propiedad de poder aplicarse a todo tipo de compuestos: *iónicos, covalentes o intermetálicos*, en claro contraste con los radios iónicos (**GP**), solo aplicables a compuestos *iónicos*.

En este contexto, los cálculos teóricos de Slater [14] fueron relevantes porque asignaban el valor de los radios atómicos a la distancia coincidente con el máximo de la densidad electrónica de los electrones de valencia. El propósito de Slater era revivir las ideas de Bragg y, sorprendentemente, los radios atómicos de Slater eran muy próximos a los de Bragg. De ahora en adelante, nos referiremos a ellos como los radios de Bragg-Slater (**BS**).

A pesar de la inequívoca advertencia de Slater [14] de que: “...atoms tend to be much more nearly neutral in a crystal than a straight ionic interpretation would indicate”, el modelo de **GP** (empaquetamientos de *aniones grandes rellenos con cationes pequeños*), ha prevalecido sobre el modelo de **BS**. Ambos conjuntos de radios pueden encontrarse en los textos clásicos.

Tabla 2.2. Poliedros de coordinación en función de la relación de radios iónicos r_+/r_-

Relación r_+/r_-	Número de Coordinación (CN)	Tipo de poliedro
0.15 – 0.25	3	Triángulo
0.25 – 0.41	4	Tetraedro
0.41 – 0.73	6	Octaedro
> 0.732	8	Cubo

La idea prevalente (**GP**) fue que los aniones, al incorporar electrones en su capa de valencia, aumentarían su radio porque su carga nuclear permanecía invariable. Por el contrario, los cationes, al perder electrones, sufrirían una contracción al aumentar su carga nuclear efectiva. Esta noción persiste actualmente como parte del contenido básico de los textos de Química Inorgánica, usando así los radios iónicos para explicar las estructuras de los

óxidos. Igualmente, la relación de radios r_+/r_- se considera el parámetro fundamental que determina el número de coordinación (CN) de los cationes por los aniones (Pauling, 1960) [13]. En otras palabras, esta relación (Tabla 2.2) determinaría el tipo de hueco ocupado por un determinado catión dentro del empaquetamiento aniónico.

2.3. LOS FALLOS DEL MODELO DE GP: LAS REGLAS DE PAULING

Ahora, el problema reside en ver si el modelo de GP ha servido para describir las estructuras de forma racional y, lo que es más importante, si ha podido explicar las causas por las que un determinado compuesto adopta una estructura dada.

Aunque *algunos* compuestos de los tipos NaCl, sphalerita (ZnS), wurtzite (ZnO) o fluorita (CaF₂) cumplen la relación de radios, otros haluros, como LiCl, violan la regla. Incluso en CsCl, los aniones Cl⁻ forman una red cúbica simple, lejos de los empaquetamientos compactos fcc y hcp.

También en la espinela (MgAl₂O₄) se viola la regla r_+/r_- . En el empaquetamiento fcc de átomos de O, los cationes de menor radio iónico (Al³⁺) ocupan 1/2 de los octaedros mientras que los cationes de mayor radio (Mg²⁺) se sitúan en 1/8 de los huecos tetraédricos. Así, los cationes de mayor radio (Mg²⁺) ocupan los huecos más pequeños mientras que los cationes de menor radio (Al³⁺) se localizan en los huecos mayores. Este hecho continúa inexplicado hasta ahora.

La estructura del granate (Gd₃Al₅O₁₂) es peculiar porque los cationes Gd³⁺ y Al³⁺ ocupan tres diferentes poliedros de coordinación. Los cationes Gd³⁺ están octa-coordinados (CN = 8) mientras que los cationes Al³⁺ ocupan indistintamente huecos octaédricos (CN = 6) y tetraédricos (CN = 4), un hecho sorprendente si admitimos que todos los cationes son Al³⁺. La regla también se viola en los óxidos de los metales alcalinotérreos. Todos ellos, desde MgO a BaO son del tipo NaCl si bien sus radios iónicos varían desde 0.65 Å (Mg²⁺) hasta 1.35 Å (Ba²⁺), en claro desacuerdo con las relaciones de la Tabla 2.2.

Otra regla de Pauling confiere una gran inestabilidad a las estructuras en las que cationes con cargas elevadas ocupan poliedros que comparten caras, como ocurre en el corindón (Al₂O₃). El fallo es evidente porque la estructura del corindón contiene pares de octaedros con una cara común, ambos ocupados por los “pequeños” cationes Al³⁺. Sin embargo, como veremos en el Capítulo 7, Al₂O₃ forma una de las estructuras más estables y de mayor dureza.

Si bien el modelo iónico, en sus términos originales, da cuenta de la energía reticular de algunos compuestos, su capacidad de describir y explicar las estructuras es más bien pobre.

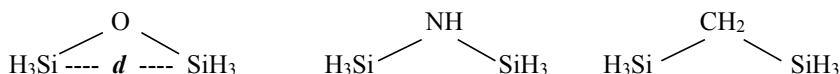
En un reciente estudio sobre la validez de las reglas de Pauling en una muestra de 5000 compuestos, se ha puesto de manifiesto que sólo el 65% de los compuestos estudiados cumplían la primera regla de la relación de radios r_+/r_- mientras que sólo el 15% de los compuestos cumplían simultáneamente las otras 4 reglas [15]. El resultado no podía ser más pobre. Los límites a la primera regla, ya puestos en evidencia por Burdett [16], son también mencionados en los libros de texto.

2.4. UNA ALTERNATIVA A LOS RADIOS IÓNICOS: LOS RADIOS DE NO-ENLACE DE BARTELL APLICADOS A LOS SÓLIDOS INORGÁNICOS

Los fallos del modelo iónico llevaron a O’Keeffe y Hyde (en adelante OKH) [17] a formular una de las críticas más agudas a los radios iónicos en un artículo titulado “The role of Non-bonded Forces in Crystals”. En dicho artículo trataron de buscar una alternativa al modelo iónico, al aplicar a algunas estructuras inorgánicas los radios de no-enlace que Bartell había concebido para explicar geometrías moleculares [18]. Su intención era: 1) Evitar el uso de los radios iónicos; 2) Explicar los CN por medio de un *modelo inverso* basado en poliedros de cationes centrados por aniones en lugar de los clásicos poliedros aniónicos centrados por cationes.

2.4.1. Interacciones de no-enlace

El modelo [17] asigna una mayor estabilidad a la conformación angular de las moléculas en base a las denominadas “*interacciones de no-enlace*”, una noción postulada por Bartell [18] para dar cuenta de la geometría angular de ciertas moléculas orgánicas en fase gaseosa. Estas interacciones se conocen también como fuerzas intra-moleculares de van der Waals y, a modo de ejemplo, lo aplicaremos a las siguientes moléculas:



Bartell observó que en estas moléculas las distancias entre segundos vecinos d ($\text{Si}\cdots\text{Si}$) eran constantes con independencia de la naturaleza del átomo puente (O, N, C). Esta aproximación no necesita aplicar ningún modelo de enlace tales como la hibridación de orbitales.

La constancia de las distancias $d(X \cdots X)$ le llevó a postular un nuevo tipo de radios que él denominó “*radios mono-angulares*” o “*radios de no-enlace*” cuyos valores son $R = d/2$ y que se caracterizan por:

- 1) *La existencia de un único átomo puente entre ellos.*
- 2) *Los radios no dependen del átomo puente.*
- 3) *Los radios son aditivos.*
- 4) *La naturaleza del enlace (iónico o covalente) es irrelevante.*

2.4.2. Aplicación del modelo de Bartell a silicatos y a la estructura de β -cristobalita

Es bien sabido que los polianiones condensados de aluminatos, silicatos, fosfatos, etc. contienen grupos [T–O–T] en los que dos cationes T (Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+}) están unidos por un oxígeno puente. OKH [17] constataron que la *mayoría de los grupos Si–O–Si en los silicatos son angulares*, un hecho que coincide con la geometría de las moléculas que inspiraron a Bartell [18] el concepto de interacciones de no-enlace. Un grupo angular [T–O–T] se ha representado en la Figura 2.1.a.

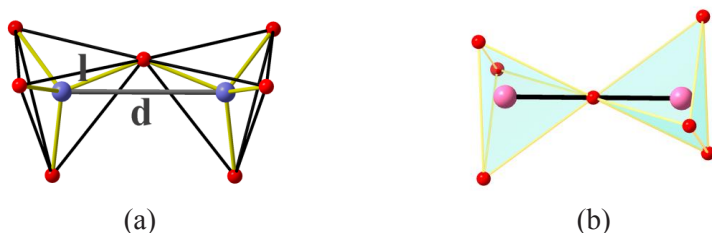


Figura 2.1. (a) Geometría angular del grupo T–O–T formado por dos tetraedros $[\text{TO}_4]$ que comparten un átomo de O. l es la distancia del enlace T–O y $d = 2R$ es la distancia de no-enlace Si \cdots Si, siendo R el radio de no-enlace. Si: azul, O: rojo. (b) Dos tetraedros con geometría lineal T–O–T. P: violeta; O rojo.

Esos resultados llevaron a OKH a postular que la geometría angular de los grupos Si–O–Si debería tener una gran influencia en la configuración de las estructuras de los silicatos. A ello contribuyó el hecho de que la estructura cúbica (C9) ($Fd\bar{3}m$), asignada durante años a la β -cristobalita resultó ser errónea. Una nueva determinación estructural realizada por Dollase [19], reveló que la estructura era tetragonal ($I\bar{4}2d$) con $\angle \text{Si–O–Si}$ de $\theta = 147^\circ$ en oposición a los grupos lineales ($\theta = 180^\circ$) en la estructura ideal C9. Ambas estructuras están proyectadas en la Figura 2.2.

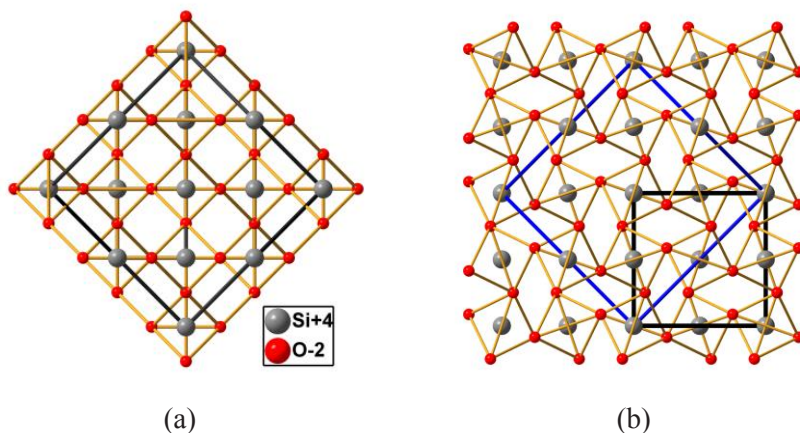


Figura 2.2. (a) La estructura ideal (C9) de la β -cristobalita (SiO_2) ($Fd\bar{3}m$) con los grupos lineales Si–O–Si ($\theta = 180^\circ$). (b) La estructura real [19] ($I\bar{4}2d$) proyectada sobre el plano ab . Los tetraedros SiO_4 están rotados dando lugar a grupos Si–O–Si angulares ($\theta = 147^\circ$). En la parte inferior se ha dibujado en negro la celdilla tetragonal ($a = b = 5.03 \text{ \AA}$). La celdilla dibujada en azul correspondería a la hipotética celdilla de la estructura ideal C9 ($a = 7.11 \text{ \AA}$).

De acuerdo con el concepto de Bartell, las interacciones de *no-enlace* darían una mayor estabilidad a la conformación angular de los grupos [T–O–T] que existen en la mayoría de los silicatos y fases de la sílice (cuarzo y keatita). El análisis estadístico de los valores del ángulo θ en un número significativo de silicatos [17], reveló que el valor más frecuente estaba comprendido entre $145 < \theta < 150^\circ$ de forma que la geometría lineal en la tridymita, coesita y algunos silicatos habría que considerarla como una desviación del valor esperado ($\theta \sim 147^\circ$) (ver Figura 2.1).

Por otra parte, la distribución estadística de las distancias $\text{Si}\cdots\text{Si}$ también mostró un máximo en el rango de $d = 3.05\text{-}3.10 \text{ \AA}$, a partir de cuyos valores OKH dedujeron un radio de no-enlace para el Si ($R = d/2 = 1.53 \text{ \AA}$). Estadísticas análogas con otros óxidos permitieron obtener los valores de R recogidos en la Tabla 2.3.

Como ejemplo de la *aditividad* de estos radios, podemos tomar la distancia d ($\text{B}\cdots\text{P}$) en BPO_4 . El valor experimental de d (P-B) = 2.66 \AA , concuerda con la suma de los radios R del boro (1.26 \AA) y del fósforo (1.46 \AA).

Tabla 2.3. Radios de no-enlace R para algunos elementos y distancias de enlace T–O (l) (en Å) en compuestos tetraédricos. La tercera columna contiene los valores de la relación R/l para algunos átomos. La lista completa puede encontrarse en “*The Role of Non-bonded Forces in Crystals*”. Datos tomados de O’Keeffe & Hyde (1981) [17].

Átomo	R	l	R/l
Li	1.50	1.97	0.76
Be	1.35	1.65	0.82
B	1.26	1.49	0.85
Al	1.62	1.77	0.92
Si	1.53	1.64	0.93
P	1.46	1.55	0.94
S	1.45	1.50	0.97

Entre las desventajas del modelo está su restricción a un número reducido de compuestos y también el que no puedan aplicarse a los átomos de N, C y O que no forman estructuras tetraédricas 3D (exceptuando algunas fases de CO₂ estabilizadas a muy altas presiones).

2.5. LOS TAMAÑOS ATÓMICOS Y LOS DIFERENTES RADIOS ATÓMICOS (VAN DER WAALS, NO-ENLACE, BRAGG-SLATER Y ZUNGER-COHEN)

Tras la extensión de las interacciones de no-enlace a estructuras inorgánicas, OKH [17] plantearon una visión alternativa de los tamaños de los átomos, reflejada en la Figura 2.3, en la que proponían cuatro tipos de radios en función de las energías involucradas en sus interacciones:

- Radios de van der Waals: Equilibrio entre fuerzas atractivas y repulsivas intermoleculares. Las energías son de $\sim 1 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- Radios de No-enlace: Predicen las distancias a las que se compensan las fuerzas de enlace y de no-enlace. Implican energías de $\sim 10\text{-}20 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- Radios de Bragg-Slater: Predicen distancias de enlace. Las energías son de *centenares* de kJ mol^{-1} .
- Radios Orbitales (Zunger-Cohen): Guardan relación con los radios del “core” y marcan el punto en el que la densidad electrónica de pseudo-potenciales tiende a 0.

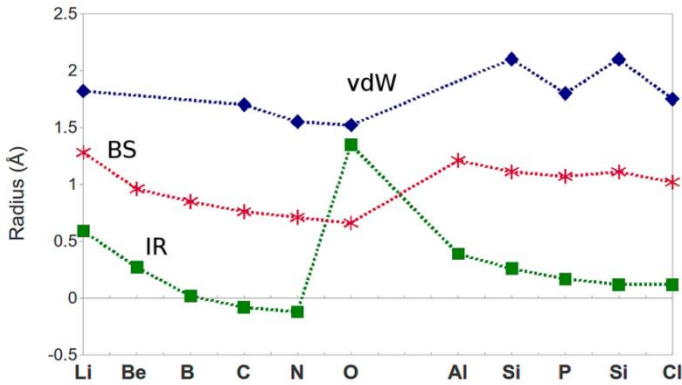


Figura 2.3. Los diferentes radios atómicos de los átomos de los Periodos 2 y 3 de la TPE. vdW = radios de van der Waals (Bondi) [20], BS = radios de Bragg-Slater [14] e IR = radios iónicos (Shannon & Prewitt) [11]. La similitud de los radios de no-enlace es manifiesta en los datos de la Tabla 2.3.

La Figura 2.3 nos muestra hechos muy importantes: todos los radios, ya sean de van der Waals, radios de no-enlace, Slater-Bragg o los de Zunger-Cohen tienen valores similares para todos los átomos del segundo Periodo (B, C, N, O y F) y también para los del tercer Periodo (Al, Si, P, S y Cl). La relevancia de esta similitud de tamaños se hará evidente al discutir los compuestos intersticiales en el Capítulo 3.

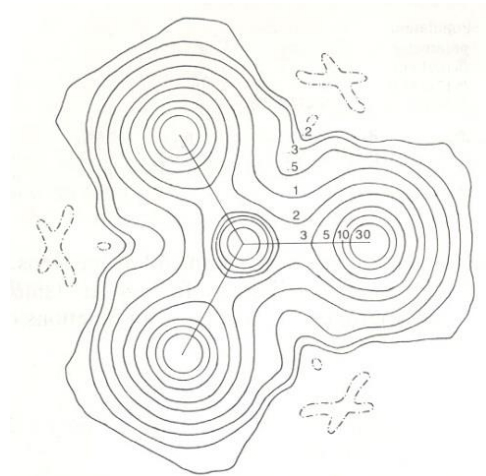


Figura 2.4. Mapa de la densidad electrónica absoluta del anión $[\text{CO}_3]^{2-}$ en la magnesita (MgCO_3) obtenida a partir de datos absolutos de difracción de Rayos X. Reproducida de Göttlicher y Vegas [21]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

OKH no incluyeron los “*radios iónicos*” en [17] por su escasa utilidad y porque pueden sustituirse por distancias de enlace. Esta decisión fue justificada por los autores por el hecho de que algunas Tablas de radios iónicos tienen que asignar valores negativos a los radios de B y C para justificar las distancias C–O y B–O en los grupos CO_3 y BO_3 . Además, llamaron la atención sobre cómo una “*noción tan absurda haya podido ser aceptada universalmente mientras que la idea alternativa que considera que los átomos de C y O tienen tamaño comparable haya sido rechazada a lo largo de los años*”.

Los datos de la Figura 2.3 son elocuentes pues el mapa de la densidad electrónica *absoluta* del anión $[\text{CO}_3]^{2-}$ [21], representado en la Figura 2.4, evidencia la inconsistencia de los radios iónicos negativos asignados a B y C [11].

Conviene resaltar que el concepto de Bartell atribuye la constancia de las distancias $X \cdots X$ al estado en el que las fuerzas de enlace compensan las de no-enlace. Sin embargo, el modelo no explica la naturaleza de las fuerzas atractivas ni tampoco da la razón última de tales atracciones. *La ambigüedad es mayor si tenemos en cuenta la existencia de los grupos lineales T–O–T*, que discutiremos en detalle en los Capítulos 11 y 15.

2.6. LOS INTENTOS DE EXPLICAR LOS CN COMO CONSECUENCIA DE LOS RADIOS DE NO-ENLACE

El segundo objetivo de OKH [17] era el desarrollo de un *modelo inverso* a partir de los radios de no-enlace. Este modelo considera las estructuras como formadas por poliedros de coordinación *alrededor de los aniones* en contraposición al modelo clásico inspirado en poliedros aniónicos *alrededor de los cationes*. Este cambio de roles fue concebido para eludir los fallos de la regla r_+/r_- (modelo de **GP**) en la predicción del CN. El nuevo modelo debería responder a cuestiones como:

- a) ¿Por qué el Si está normalmente tetracoordinado, pero no siempre?
- b) ¿Por qué la cristobalita no posee un empaquetamiento fcc de átomos de O?
- c) ¿En qué medida los tamaños de los átomos y en consecuencia las interacciones $X \cdots X$ ($\text{Si} \cdots \text{Si}$) influyen las distancias y ángulos de enlace así como el CN?

El nuevo modelo puede explicar el $\text{CN} = 4$ sin tener en cuenta ningún aspecto electrónico, ya que trata con *poliedros de cationes alrededor de un anión* y con las fuerzas repulsivas que pueden surgir entre dichos cationes.

OKH concluyeron que los átomos de Si no están en tetraedros $[TO_4]$ como consecuencia de su tamaño (relación r_+/r_-) sino porque las repulsiones $Si \cdots Si$ no permiten la localización de tres átomos de Si alrededor de un átomo de O (triángulo OSi_3). En consecuencia, si un átomo de O sólo puede unirse a dos átomos de Si (OSi_2), entonces la estequiometría SiO_2 conlleva la CN = 4 para los átomos de Si (tetraedros SiO_4).

En este modelo [17], el factor clave ya no es la relación r_+/r_- sino la nueva relación R/l , donde R es el radio de no-enlace de los cationes T (ver Tabla 2.2) y l es la distancia de enlace $T-O$. Las relaciones R/l que determinan los diferentes números de coordinación (CN) son pues:

$$CN = 2 \rightarrow R/l < \sin(180^\circ/2) = 1.000$$

$$CN = 3 \rightarrow R/l < \sin(180^\circ/3) = 0.866$$

$$CN = 4 \rightarrow R/l < \sin(109^\circ 28'/2) = 0.816$$

$$CN = 6 \rightarrow R/l < \sin(90^\circ/2) = 0.707$$

$$CN = 8 \rightarrow R/l < 1/\sqrt{3} = 0.577$$

Como consecuencia de este modelo inverso, la transformación cuarzo \rightarrow stishovita a altas presiones no se debería a la tendencia de aumentar el CN del Si con la presión, aumentando de 4 $[SiO_4]$ en el cuarzo a 6 $[SiO_6]$ en la stishovita, sino porque se necesitan altas presiones para incrementar la coordinación de OSi_2 en el cuarzo a OSi_3 en la stishovita. En otras palabras, necesitaríamos vencer las grandes fuerzas repulsivas entre tres átomos de Si alrededor de un átomo de O.

Este modelo inverso se ha aplicado a un gran número de minerales y de compuestos sintéticos [22-25] que son mejor comprendidos como agregados catiónicos con los átomos de O localizados en el centro de tetraedros M_4 . Por ejemplo, la estructura de la georgbokiita, $[Cu_5O_2](SeO_3)_2Cl_2$, se ha descrito como cadenas de tetraedros OCu_4 unidos por vértices comunes que dan lugar a policationes de fórmula $[Cu_5O_2]^{6+}$ que son neutralizados por aniones $(SeO_3)^{2-}$ y Cl^- . Si bien el análisis de estas estructuras queda a un nivel cualitativo, esos hechos estructurales han permitido diseñar nuevos compuestos y descubrir nuevas formas de ver las estructuras.

2.7. CONCLUSIONES FINALES

A lo largo de este capítulo hemos visto las dificultades de asignar un tamaño a cada átomo. Slater [14] se expresó así:

“...A long history has followed in which successively more elaborate modifications of the radii have been made, with the aim of bringing about closer agreement between experiment and some interpretations of atomic radii. This history is well outlined by Pauling. With all this elaboration, the simple fact has rather been lost sight of, that by the straightforward use of a single set of radii one can do remarkably well, as the extensive data show”.

O’Keeffe y Hyde han sugerido que el uso de los radios iónicos ha dificultado la explicación de muchos hechos estructurales. Su advertencia es elocuente: “Our work therefore calls for the development of new empirical rules beyond the almost one-century old Pauling rules” [17]. Sin embargo, su modelo alternativo de los radios de no-enlace sólo es aplicable a un número limitado de estructuras.

Se podría argüir que con el advenimiento de los cálculos mecánico-cuánticos los radios iónicos han perdido parte de su utilidad. Sin embargo, el hecho de que algunos cationes se alojen en determinados huecos tiene que ser explicado. Mientras tanto, muchos químicos siguen justificándolo con los radios iónicos. En los Capítulos 3 y 4 describiremos otros modelos que deberían ayudar a explicar esos hechos estructurales.

RESUMEN

El modelo iónico describe las estructuras como empaquetamiento de *esferas rígidas*, formado por anions grandes y cationes pequeños que ocupan huecos de diferente tamaño la red aniónica en función de la relación de radios r_+/r_- . Esta descripción, que no es una explicación sino un modelo geométrico construido *a posteriori*, conduce a pensar que los tamaños atómicos serían esenciales en la determinación de la estructura. Existen dos modelos para asignar los radios de los iones: 1) El modelo de Goldschmidt-Pauling (**GP**) basado en grandes aniones y pequeños cationes. 2) El modelo opuesto de Bragg-Slater (**BS**) consistente en cationes grandes y anions pequeños. Aunque la regla r_+/r_- no se cumple en muchos compuestos, el modelo de **GP** ha sido aceptado de manera general mientras que el modelo de **BS** fue rechazado a lo largo de los años. O’Keeffe y Hyde (1981), en una dura crítica al modelo de **GP**, propusieron un modelo alternativo que trataba de extender, a algunas familias de estructuras inorgánicas, el modelo de *radios de no-enlace* concebido por Bartell (1968) para explicar la geometría de moléculas orgánicas. En este capítulo se discuten las ventajas y limitaciones de los tres modelos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bragg W.L. (1920) The arrangement of atoms in crystals. *Phil. Mag.* **40** (No. 236) Special Issue 6th Series, pág. 169-189.
- [2] Goldschmidt V.M., Barth T., Lunde G., Zachariasen W.H. (1926) Geochemical distribution law of the elements. VII. Summary of the chemistry of crystals (1926) *Skr. Norkse Vidensk. Akad.* **1**, 1-117.
- [3] Goldschmidt, V.M. (1927). Construction of crystals. *Z. Technische Physik*, **8**, 251-264.
- [4] Goldschmidt V.M. (1929) Crystal Structure and Chemical Constitution. *Trans. Faraday Soc.* **25**, 253-283. <https://doi.org/10.1039/tf9292500253>
- [5] Fajans K., Grimm H. (1920) Über die Molekularvolumina der Alkalihalogenide. *Z. Physik* **2**, 299-308. <https://doi.org/10.1007/BF01327828>
- [6] Fajans K., Herzfeld K.F. (1920) Die Ionengrösse und die Gitterenergie der Alkalihalogenide. *Z. Phys.* **2**, 309-331. <https://doi.org/10.1007/BF01327829>
- [7] Landé A. (1920) Über die Grösse der Atome. *Z. Physik* **1**, 191-197. <https://doi.org/10.1007/BF01329165>
- [8] Wasastjerne J.A. (1923) On the radii of ions. *Soc. Scientiarum Fennica* 381.
- [9] Huggins M.L. (1926) Atomic Radii. *Phys. Rev.* **28**, 1086-1107. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1086>
- [10] Pauling L. (1927) The Sizes of Ions and the Structure of Ionic Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 765-790. <https://doi.org/10.1021/ja01402a019>
- [11] Shannon R.D., Prewitt C.T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst B* **29**, 425-436. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
- [12] Goldschmidt V. M. (1954) *Geochemistry*. Clarendon Press: Oxford.
- [13] Pauling L. (1960) *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca, New York: Cornell University Press.
- [14] Slater J.C. (1964) Atomic Radii in Crystals. *J. Chem. Phys.* **41**, 3199-3204. <https://doi.org/10.1063/1.1725697>
- [15] George J., Waroquiers D., Di Stefano D., Petretto G., Rignanese G.-M. (2020) The limited predictive power of the Pauling rules. *Angew. Chem. Int. Ed.* <http://dx.doi.org/10.1002/anie.202000829>

- [16] J. K. Burdett (1995) in *Chemical bonding in solids*, Oxford University Press, pp. 191-218.
- [17] O'Keeffe M., Hyde B.G. (1981) The role of Non-bonded interactions in Crystals, Vol. I, Chapter 10 in *Structure and Bonding in Crystals*, M. O'Keeffe and A. Navrotsky Eds. Academic Press: New York.
- [18] Bartell L.S. (1960) On the Effects of Intramolecular van der Waals Forces. *J. Chem. Phys.* **32**, 827-831. <https://doi.org/10.1063/1.1730804>
- [19] Dollase W.A. (1965) Reinvestigation of the structure of low cristobalite. *Z. Kristallogr.* **121**, 369-377. <https://doi.org/10.1524/zkri.1965.121.5.369>
- [20] Bondi A. (1964) van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **68**, 441-451. <http://doi.org/10.1021/j100785a001>
- [21] Göttlicher S., Vegas A. (1988) The electron density distribution in Magnesite (MgCO_3). *Acta Cryst. B* **44**, 362-367. <https://doi.org/10.1107/S0108768188002332>
- [22] Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I., Colmont M. and Filatov S.K. (2013) Anion-Centered Tetrahedra in Inorganic Compounds. *Chem. Rev.* **113**, 6459-6535. <https://doi.org/10.1021/cr3004696>
- [23] Krivovichev S.V., Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Burns P.C., Depmeier, W. (2006) Particular Topological Complexity of Lead Oxide Blocks in $\text{Pb}_{31}\text{O}_{22}\text{X}_{18}$ (X = Br, Cl). *Inorg. Chem.*, **45**, 3846-3848. <https://doi.org/10.1021/ic060166m>
- [24] Siidra, O.I., Britvin S.N., Krivovichev, S.V., Klimov, D.A., Depmeier W. (2014) Crystallography between Kiel and St. Petersburg: review of collaboration and the crystal structure of $[\text{Ti}_5(\text{SiO}_4)(\text{OH})]_2[\text{Ti}_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_4]$. *Z. Kristallogr.–Crystal. Mater.* **229**, 753-759. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1760>
- [25] Krivovichev S.V., Filatov S.K. (1999) Metal arrays in structural units based on anion-centered metal tetrahedra. *Acta Crystallogr. B* **55**, 664-676. <https://doi.org/10.1107/S0108768199002633>

3

CAPÍTULO 3. **Los problemas no resueltos del modelo iónico**

3.1. LA INEXISTENCIA GENERALIZADA DE EMPAQUETAMIENTOS hcp y fcc

A pesar de sus limitaciones, el modelo iónico ha sido aceptado casi universalmente. Es verdad que muchos químicos lo han considerado satisfactorio porque, al menos, pueden describir un pequeño conjunto de estructuras - descripciones que, en algunos casos, sólo pueden calificarse como aceptables. Conviene aclarar, sin embargo, que “describir” no equivale a “comprender”.

En el Capítulo 2 ya mencionamos los fallos de la relación r_+/r_- al predecir el tipo de hueco del ordenamiento aniónico que será ocupado por cada catión. Los mismos fallos fueron señalados cuando discutimos el problema de asignar un tamaño a los iones. Además hemos mencionado los fallos generalizados de las reglas de Pauling estudiados por Georg *et al.* [1].

Existen otros aspectos estructurales que no se ajustan al modelo iónico y que sin embargo, son pasados por alto en la mayoría de los libros de texto. Entre ellos podemos mencionar la irregularidad de los empaquetamientos de aniones, las razones por las que los cationes ocupan un hueco determinado y no otro, así como la información proporcionada por los cálculos de la densidad electrónica. La importancia de estos aspectos hace necesario que el lector se enfrente a algunos conceptos que le ayudarán a comprender mejor los nuevos modelos desarrollados en este libro. Una revisión completa se puede encontrar en el trabajo de Vegas [2].

3.2. LOS EMPAQUETAMIENTOS COMPACTOS DE ANIONES Y LOS HUECOS OCUPADOS POR LOS CATIONES

Como vimos en el Capítulo 2, los empaquetamientos aniónicos hcp o fcc no son generales. Así, en la Figura 3.1, hemos representado algunas estructuras que muestran las irregularidades de las subredes de O. En la Figura 3.1a se ha representado la estructura de FeLiPO_4 (tipo olivino) (*Pnma*) proyectada a lo largo del eje *b*. Todos los átomos de O se han unido con enlaces ficticios para poner de relieve la irregularidad del empaquetamiento hcp de oxígenos, en el que, a pesar de la distorsión, se puede reconocer la geometría hexagonal. Los átomos de Li y Fe ocupan la mitad de los huecos octaédricos, separados en dos posiciones.

Si admitimos que ambos cationes Li^+ y Fe^{+3} ocupan posiciones octaédricas de acuerdo con su radio iónico, entonces, surge una pregunta importante: ¿puede explicar el modelo iónico por qué los átomos de Li y Fe se separan en dos diferentes posiciones de Wyckoff en lugar de distribuirse de forma aleatoria por todos los octaedros? La respuesta es “negativa”, es decir, nadie hasta ahora ha podido dar cuenta de estos detalles [3]. En los compuestos AlMgBO_4 (sinhalita) y CaMgSiO_4 también se produce la misma separación de los cationes octaédricos.

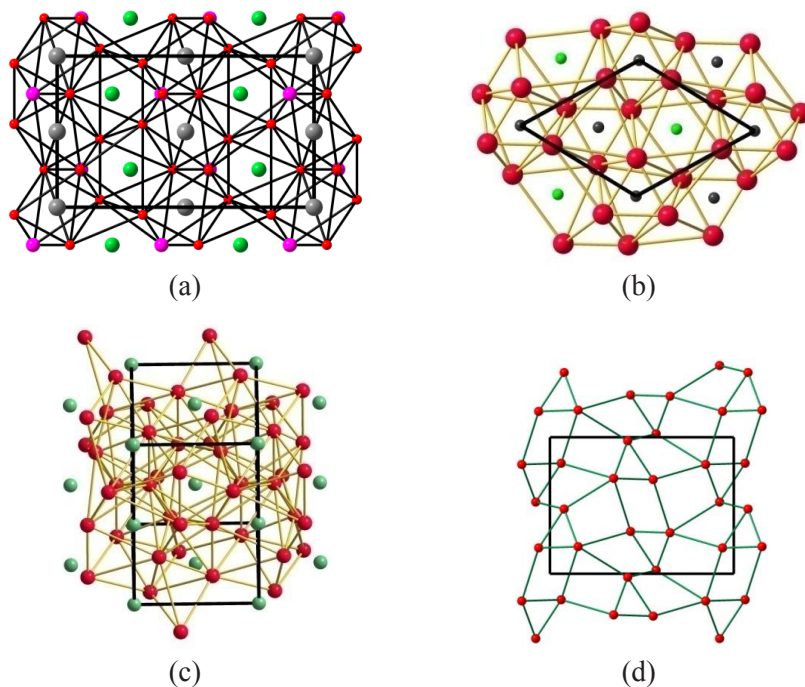


Figura 3.1. (a) Estructura de FeLiPO_4 (tipo olivino) que muestra la subred hcp distorsionada de átomos de O, conectados con líneas negras para poner de relieve la irregularidad de los octaedros LiO_6 y FeO_6 . O: rojo, Li: gris claro, Fe: verde, P: púrpura. (b) Bicapa de átomos de O en la estructura de MgCO_3 que evidencia la distorsión de la subred de O. Los átomos de C (negro) centran una cara triangular y los átomos de Mg (verde) centran octaedros O_6 (rojo). (c) Estructura de MgSeO_3 cuyos octaedros MgO_6 muestra la dificultad de reconocer un empaquetamiento fcc o hcp. Mg: gris azulado, O: rojo, los átomos de Se se han omitido. (d) La subred irregular de O en $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. Contactos O–O dibujados en el rango de 2.40-3.50 Å.

Igualmente, en la Figura 3.1b vemos que en la magnesita (MgCO_3) el empaquetamiento distorsionado hcp de átomos de O sólo es observable si los

átomos de O se conectan en un rango de 2.22-3.03 Å. Esta estructura se ha relacionado con la de la ilmenita (FeTiO_3) y la del corindón (Al_2O_3), ambas con una subred de O menos distorsionada. Las subredes de O en MgSeO_3 (Figura 3.1c) y en $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (Figura 3.1d) son extremadamente irregulares e incluso estructuras como BaSO_4 o KClO_3 , no pueden describirse en base a las subredes de O, como ya advirtieron OKH [4].

Hay que subrayar que la existencia de subredes aniónicas hcp o fcc implica el concepto erróneo de la formación previa de empaquetamientos de O que posteriormente se rellenarían con cationes. Este razonamiento ilógico nunca fue tenido en cuenta en el marco del modelo iónico. La situación es más problemática en estructuras con grupos tales como CO_3^{2-} , SO_4^{2-} o SiO_4^{4-} cuyos fuertes enlaces C–O, S–O y Si–O no se rompen durante la formación de los respectivos compuestos.

3.3. CATIONES CON NÚMEROS DE COORDINACIÓN (CN) MÚLTIPLES

Hemos mencionado anteriormente que OKH [5] no le atribuían sentido físico a los radios iónicos. Recordemos la paradoja de asignar valores negativos a los cationes B^{3+} y C^{4+} [6]. Otra paradoja la proporcionan átomos como Al, Si, Ge, Fe, Mn, etc. que pueden adoptar indistintamente CN 4 o 6. Incluso en compuestos como $\text{Ce}_{16}\text{Si}^{[6]}\text{Si}^{[4]}_{14}\text{O}_6\text{N}_{32}$ [7] y $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}^{[6]}\text{Ge}^{[4]}_6\text{O}_{15}$ [8], ambas coordinaciones ($\text{Si}^{[4]}$ y $\text{Si}^{[6]}$) coexisten en el mismo compuesto. Estos hechos cuestionan la validez de un modelo que considera el CN como una consecuencia del tamaño relativo de los átomos.

Este punto es importante porque, hasta muy recientemente, la existencia de $\text{Si}^{[6]}$ octaédrico se veía como resultado de la aplicación de presión; recordemos el ejemplo más citado de la transición cuarzo \rightarrow stishovita (tipo rutilo), discutida en el Capítulo 2. Por ello, el hecho de que $\text{Ce}_{16}\text{Si}^{[6]}\text{Si}^{[4]}_{14}\text{O}_6\text{N}_{32}$, sintetizado a *presión ambiente* posea ambos tipos de coordinación hace que el anterior argumento sea un *sinsentido*.

El compuesto $\text{Si}^{[6]}[\text{P}^{[4]}\text{O}_7]$ [9] es también un duro desafío a las reglas de Pauling porque *no siendo* una fase alta presión, contiene octaedros SiO_6 y tetraedros PO_4 . OKH [5] justificaron la hexa-coordinación del Si en SiP_2O_7 por las interacciones de no-enlace y también por el mayor contenido relativo de O en SiP_2O_7 en comparación con el de la sílice SiO_2 . Sin embargo, ambos razonamientos están en desacuerdo con un mayor CN ($9 = 2 + 7$) de los átomos de Ba en BaSi_2O_5 [10], cuyo contenido en O es menor que en SiP_2O_7 .

En los aluminatos, los cationes Al^{3+} también existen como $\text{Al}^{[4]}$ o $\text{Al}^{[6]}$ y, al igual que en los silicatos, ambos poliedros de coordinación coexisten en varios compuestos, resultando difícil su explicación por la regla de la relación de radios. La pregunta lógica sería: Si los átomos de Al son verdaderos cationes Al^{3+} , ¿por qué adoptan diferentes poliedros de coordinación?

Varios compuestos de sodio también muestran una gran variación del CN para el catión Na^+ que varía desde 12 ($\text{Na}_{0.73}\text{WO}_3$), a 10 (NaNO_2), 8 (NaIO_4), 6 (NaNO_3) y 4 y 2 en Na_3AuO_2 . Hechos inexplicados por la relación r_+/r_- .

La singularidad de la estructura anti-rutilo de Ti_2N así como la estructura tipo-NaCl de los compuestos TiN y TiO reflejan la falta de sentido físico de la regla r_+/r_- . En Ti_2N , los átomos de Ti forman un empaquetamiento hcp muy distorsionado en el que las distancias Ti-Ti ($d_{\text{Ti-Ti}} = 2.90 \text{ \AA}$) son similares a las de hcp-Ti. En TiN y TiO , los átomos de Ti forman ordenamientos fcc con distancias Ti-Ti también similares a las del Ti elemental ($d_{\text{Ti-Ti}} = 2.98$ y 2.95 \AA , respectivamente). En los tres compuestos, los átomos de N y de O ocupan el centro de octaedros de Ti_6 .

3.4. COMPUESTOS INTERSTICIALES

Conocemos con el nombre de intersticiales a aquellos compuestos, en su mayoría carburos, boruros y nitruros, en los que los *pequeños* átomos de B, C o N se alojan en intersticios de la red del metal. El término “*intersticial*” refleja la idea de que esos átomos son lo suficientemente pequeños como para no alterar las *redes de los metales*.

Por el contrario el término “intersticial” no se contempla para los aniones O^{2-} por ser considerados aniones voluminosos. Según este razonamiento, la inserción de átomos de O en el monóxido TiO implicaría la expansión de la subestructura de Ti. Sin embargo, los resultados experimentales dicen que la red de Ti permanece sin cambios al igual que en carburos, boruros y nitruros. Si recordamos que OKH [4] asignaban a los átomos de O un tamaño comparable al de los átomos de B, C y N (ver Figura 2.2), el comportamiento de los átomos de O en TiO sería el esperable, en contra de la idea generalmente aceptada de que los “átomos voluminosos de O” producirían una expansión de las redes metálicas. TiO y TiN así como los compuestos GdN y GdO dicen lo contrario. Incluso, en la fase B1 de CaO (tipo NaCl) la oxidación produce una contracción de $\sim 36\%$ de la red fcc del Ca [2]. Estos hechos serán discutidos en los Capítulos 6 y 8.

3.5. SOBRE LA ATOMIZACIÓN DE LAS REDES ELEMENTALES

Como hemos repetido en varias ocasiones, las objeciones más importantes al modelo iónico indican que el *modelo* solo sería justificable, y en cierta medida, por su capacidad de calcular U_{Lat} para algunos compuestos (ver Capítulo 1). Recordemos, sin embargo, que tanto los cálculos mecánico-cuánticos como la Termodinámica basada en Volúmenes (VBT) [11] también permiten calcular ΔH_f^0 para cualquier compuesto.

Nosotros creemos que la limitación del modelo iónico radica en la idea de que las estructuras de los óxidos están formadas por empaquetamientos compactos de grandes aniones cuyos huecos están ocupados por pequeñas esferas rígidas, los cationes. Esta idea que surge de manera natural de la ecuación de Born-Landé nos ha llevado a admitir que tanto los aniones como los cationes son esferas “rígidas y aisladas”, que se atraen mutuamente desde el infinito hasta alcanzar un mínimo de energía. *Sin embargo nada se dice sobre la forma en que ocurre esta atracción mutua ni tampoco sobre las razones que llevan a la formación de la estructura resultante.*

Es cierto que de la ecuación de la energía reticular U_{Lat} (Capítulo 1) no se puede concluir que aniones y cationes estén separados a distancia infinita pero, por el contrario, en libros de texto y artículos científicos el hecho de que un determinado catión M^{X+} ocupe uno u otro hueco de la subred aniónica se justifica por el valor de su radio iónico r_+ .

La idea subyacente es que los cationes son esferas rígidas cargadas, *entidades cargadas* moviéndose a través de un empaquetamiento aniónico preexistente.

Recordemos a continuación las preguntas sin respuesta comentadas en otras secciones:

- 1) ¿Cuál es la fuerza responsable de la formación de los empaquetamientos aniónicos?
- 2) ¿Qué clase de fuerza puede atomizar una estructura metálica?
- 3) En ese caso: ¿Por qué una estructura debería romperse en átomos si estos se recombinan más tarde de la misma manera que antes? ¡El coste energético de ese proceso sería enorme!

Las ideas asociadas al modelo iónico contradicen principios bien establecidos en otras ramas de la química como, por ejemplo, los principios de mínima fragmentación y mínimo desplazamiento generalmente aceptados en síntesis orgánica (Argumentos de Guillermo de Ockham).

Un buen ejemplo es la hidrogenación de la molécula de benceno C_6H_6 para producir ciclohexano C_6H_{12} . En esta reacción no se rompen los enlaces C–C o C–H de la molécula de C_6H_6 para recomponerse después en forma de C_6H_{12} . Al hidrogenar C_6H_6 , las distancias C–C se alargan y el esqueleto de C sufre pequeños desplazamientos como señalan las flechas en la Figura 3.2a, pero no es necesario romper una molécula para formar la otra.

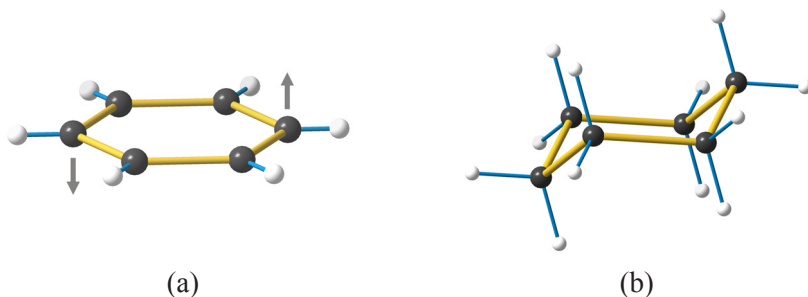


Figura 3.2. Estructuras de las moléculas de benceno (a) y de ciclohexano (b) para ilustrar que la molécula de C_6H_6 no necesita romperse en átomos para formar el ciclohexano. La hidrogenación produce ligeros alargamientos de las distancias de enlace C–C y pequeños desplazamientos de tan sólo dos átomos de carbono, en la dirección indicada por las flechas en (a), hasta formar la silla de C_6H_{12} . C: negro, H: blanco.

La razón de poner sobre la mesa estas moléculas orgánicas es porque principios similares podrían explicar las distorsiones de las subestructuras de los metales en sus compuestos si las comparamos con las de los metales padre. Si eso ocurre en moléculas ¿por qué no podríamos aplicarlo en el estado sólido?

3.6. SOBRE LA EXISTENCIA DE IONES EN LOS CRISTALES

Varios autores han objetado la existencia de iones en los sólidos cristalinos. Entre ellos mencionemos a Adams [12] en su libro titulado *Inorganic Solids* donde escribió: “*Ionic theory has had a good run (>50 years) and is still heavily over-emphasized: So far ... as detailed considerations of crystal structures are concerned it is time it was interred*” y también la frase de Slater [13] sobre la neutralidad de los átomos que reproducimos en el Capítulo 2. Incluso si la disputa se produce a un nivel conceptual, los cálculos mecánico-cuánticos no han disipado las dudas sobre la naturaleza de los iones. En la literatura podemos encontrar trabajos que abogan por la pura ionicidad de compuestos como Al_2O_3 (corindón) mientras que otros trabajos proponen la existencia de enlaces entre iones del mismo signo.

3.6.1. Determinación experimental de la densidad electrónica a partir de datos de difracción de Rayos X.

En esta sección vamos a discutir la determinación experimental de los mapas de densidad electrónica a partir de datos precisos “*absolutos*” obtenidos por difracción de Rayos X. No es nuestra intención discutir los trabajos relacionados con la obtención de mapas residuales de la densidad electrónica. Los primeros, aunque escasos, son importantes por haber sido obtenidos de medidas absolutas de los factores de estructura $|F_{hkl}|$, lo cual proporciona resultados fehacientes. Entre ellos hay que hacer mención de los trabajos pioneros de Schoknecht, Wölfel, Göttlicher y colaboradores, desarrollados a partir de los 50.

Posteriormente, se obtuvieron resultados relevantes para NaCl, Mg_2Si , LiOH, $NaNO_3$, MgF_2 y $MgCO_3$. De todos esos compuestos, $NaNO_3$ [14] es el único que muestra la existencia de líneas de $\rho = 0$ entre los cationes Na^+ y los átomos de O. Esas líneas cero indican la existencia de cationes Na^+ y permiten la integración esférica de ρ alrededor del átomo de Na. Dicha integración dió como resultado 10 electrones, en concordancia con cationes Na^+ . A su vez, la integración de ρ en el volumen ocupado por los grupos NO_3 resultó en el valor esperado de 32 electrones para el anión NO_3^- .

Con anterioridad, Schoknecht [15] había publicado el primer mapa absoluto de la densidad electrónica del NaCl. A diferencia de $NaNO_3$, en NaCl no se observaron contornos de $\rho = 0$ que separaran los iones Na^+ y Cl^- . El valor mínimo de ρ a lo largo de la línea Cl–Na se encuentra a 1.17 Å de la posición nuclear del Na.

Göttlicher [16] realizó una nueva determinación de la densidad electrónica absoluta del NaCl que está representada en la Figura 3.3. Esta segunda determinación es de la mayor importancia porque las intensidades fueron corregidas experimentalmente por todos los errores causados por absorción, extinción secundaria y TDS (Thermal Diffuse Scattering). Las medidas de la intensidad del haz incidente permitieron obtener los valores absolutos de los factores de estructura $|F_{hkl}|$.

Tanto en la determinación de Schoknecht [15] como en la de Göttlicher [16] no se observaron *isolíneas* de $\rho = 0$ que separaran los iones Na^+ y Cl^- , lo cual podía interpretarse como la inexistencia de dichos iones. Los átomos de Na y Cl están unidos, sin embargo, por regiones de densidad electrónica común ($\rho = 0.15 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$), con un mínimo de $0.10 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ en el centro del cuadrado Na_2Cl_2 a $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ (Figura 3.3).

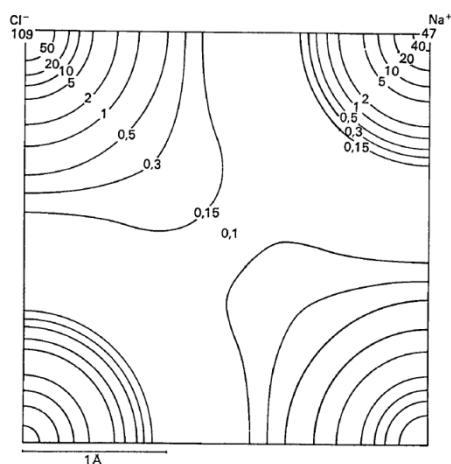


Figura 3.3. Dibujo con las isolíneas de la densidad electrónica experimental en plano (001) de la estructura del NaCl. Los valores de ρ ($e\text{\AA}^{-3}$) fueron obtenidos a partir de medidas absolutas de los factores de estructura corregidos experimentalmente por efectos de absorción y extinción secundaria y eliminación de la contribución del TDS. (Reproducido de Göttlicher [15]. Con permiso de la International Union of Crystallography).

La forma en que las nubes electrónicas de los átomos de Cl se polarizan mutuamente (Figura 3.3) podría llevarnos a postular una cierta covalencia entre los átomos de Cl, aunque, lamentablemente no se dibujaran isolíneas en el rango de $\rho = 0.15$ a $0.10 e\text{\AA}^{-3}$ que hubieran podido revelar la existencia de puntos críticos de enlace entre átomos de Cl (Figura 3.3). La Figura es elocuente y nos muestra la covalencia entre los átomos de Na y Cl así como la fuerte polarización de las nubes electrónicas de los átomos de Cl, casi formando enlaces Cl-Cl.

Hay que recordar la existencia de un mínimo de ρ a lo largo de la línea que une los átomos de Na y Cl [16]. Ese mínimo está a 1.18\AA de la posición nuclear del Na^+ y a 1.63\AA de la del Cl^- en desacuerdo con los radios iónicos de Goldschmidt (0.98 y 1.81\AA) y de Pauling (0.95 y 1.81\AA) para Na^+ y Cl^- respectivamente.

Un estudio similar fue realizado con la estructura tipo rutilo de MgF_2 por Niederauer y Göttlicher [17]. Los mapas de densidad electrónica absoluta (Figuras 3.4 y 3.5) muestran covalencia no sólo entre los átomos de Mg y F sino también entre los átomos de F. Los enlaces F-F podrían interpretarse como moléculas F_2 que no se han disociado completamente en aniones F^- y serían consistentes con una transferencia electrónica incompleta de los átomos

de Mg a los de F, impidiendo así la disociación de las moléculas F_2 . El valor mínimo de $\rho = 0.18 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ entre los dos átomos de F (Figura 3.4) parece ser demasiado alto como para atribuirlo a interacciones débiles anión-anión.

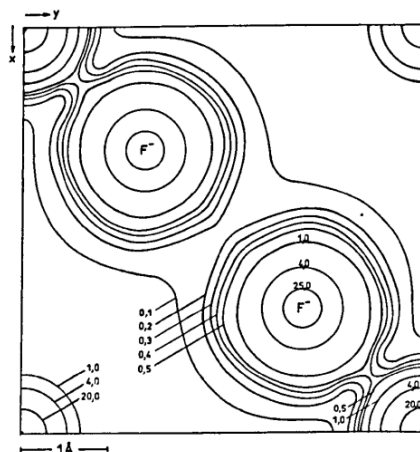


Figura 3.4. Densidad electrónica absoluta ρ en el plano $(x, y, 0)$ de la celdilla de MgF_2 mostrando la covalencia entre los átomos de F con un mínimo de $\rho = 0.18 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Los átomos de Mg están localizados en el origen de la celdilla. La covalencia Mg–F también es evidente. [Reproducido de Niderauer and Göttlicher [17]. Con permiso de la Deutsche Physikalische Gesellschaft].

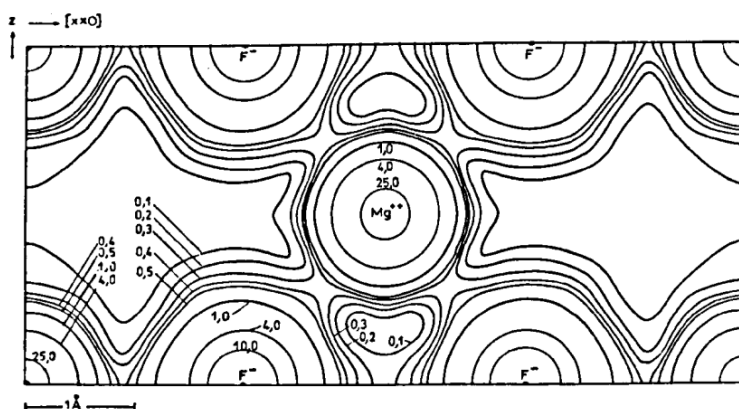


Figura 3.5. Densidad electrónica absoluta en el plano (110) de MgF_2 mostrando la covalencia entre los átomos de Mg y F. La densidad electrónica común tiene un mínimo de $\rho = 0.38 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Los átomos de Mg están situados en los vértices y centro de la celdilla [Reproducido de Niderauer and Göttlicher [17]. Con permiso de la Deutsche Physikalische Gesellschaft].

Aunque Huheey [18] advirtió de la ausencia de datos que confirmaran la existencia de iones en los cristales, estudios de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) han puesto de manifiesto la coexistencia de cationes K^+ y aniones K^- (aniones potasiuro) en complejos de éteres corona [19, 20]. Existe la duda sobre si esos iones solo pueden estabilizarse en esas grandes moléculas. Estos compuestos, sin embargo, abren una nueva materia de discusión sobre la transferencia de carga entre átomos de la misma especie que será tratada en posteriores capítulos.

Las objeciones a la existencia de aniones divalentes también son dignas de mención [21, 22]. Fueron deducidas a partir de cálculos *ab initio* publicados en un artículo titulado “*Sind die Lehrbuch Anionen O^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} Fiktionen?*” (¿Son los aniones O^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , descritos en los libros de texto, una ficción?) [21]. De igual manera se expresaron Boldyrev y Simons [22] en un artículo titulado “*Isolated anions SO_4^{2-} y PO_4^{3-} Do Not Exist*” (Los aniones SO_4^{2-} y PO_4^{3-} aislados no existen).

3.6.2. Distribución de la densidad electrónica en metales

No podemos dejar de mencionar los resultados publicados recientemente sobre la localización de electrones en metales. Se podría pensar que estos estudios serían irrelevantes en una discusión sobre el modelo iónico. Sin embargo su importancia será descubierta cuando discutamos las estructuras de los óxidos, por lo cual, creemos pertinente que el lector sea informado en este punto de estos recientes avances.

El modelo paradigmático de enlace en los metales se basa en nubes electrónicas deslocalizadas, modelo sustentado por la teoría de bandas. Sin embargo, en los primeros años del siglo XX algunos científicos sugirieron que los electrones de valencia podrían separarse del *core* y localizarse en huecos de los empaquetamientos compactos de cationes. Este modelo se conoce con el nombre de *electruros* ($K = K^+ + 1e^-$) para mantener la analogía con los sólidos iónicos tales como hidruros, haluros, etc., y asigna a los electrones el mismo papel que los aniones. Este modelo ha renacido con interés en los últimos años.

3.6.3. Metales como electruros: Experimentos frente a cálculos Teóricos

Un primer ejemplo nos lo proporcionan las transiciones de fase observadas experimentalmente en los metales alcalinos Na y K a muy altas presiones. En Na, la fase *oP8* (*Pnma*) aislada a 117 GPa [23] se transforma a 200

GPa en la estructura hexagonal $hP4$ ($P6_3/mmc$) [24] (Figura 3.6a). La misma transición se ha observado en K elemental [25, 26] a presiones próximas a 20 y 50 GPa, respectivamente. El último trabajo tiene el valor añadido de los cálculos de la Función de Localización de Electrones (ELF) [27] en la estructura $hP4$ -K. Esta función proporciona una interpretación de la localización de los electrones que es independiente de los orbitales. Hay que advertir que los máximos de la ELF no deben confundirse con los máximos observados en mapas de densidad electrónica, denominados *máximos no nucleares* (MNN). Estos aspectos serán discutidos en los Capítulos 15 y 18.

Los cálculos de la ELF en $hP4$ -K a 25 GPa [26] muestran máximos localizados en la posición $(2d)$ ($1/3, 2/3, 1/4$) del grupo espacial $P6_3/mmc$ (Figura 3.5b). Los *basins*, representados como círculos amarillos difusos en la Figura 3.5b, contienen cerca de 2 electrones y han sido interpretados como pares de Lewis (**LP**) que actúan como pseudo-aniones. Más tarde veremos que esas mismas posiciones son ocupadas por los átomos de S en la fase alta presión de Na_2S (también $P6_3/mmc$) [28].

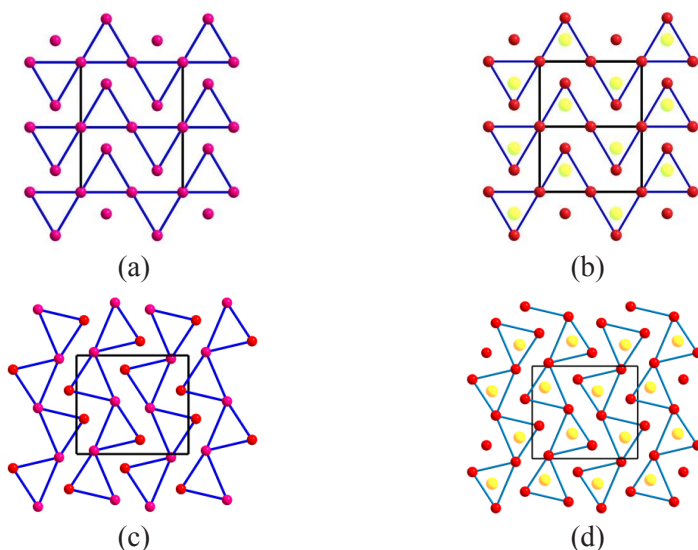


Figura 3.6. (a) La estructura hexagonal ($P6_3/mmc$) de la fase $hP4$ del K proyectada sobre el plano (110). La fase es estable a $P = 20$ -50 GPa. (b) La misma estructura formada por la subred de cationes K^+ cuyos prismas trigonales de K_6 están ocupados por pares de Lewis (círculos amarillos difusos) formados por los electrones de valencia de los átomos de K. (c) La estructura ortorrómbica ($Pnma$) $oP8$ -Na a 113 GPa vista a lo largo del eje b . (d) Los máximos de la ELF (representados por círculos amarillos difusos) representan pares de Lewis que centran los prismas trigonales Na_6 .

Cálculos similares realizados con la fase *oP8*-Na (*Pnma*) [23, 24], estable a $P > 113$ GPa, mostraron máximos similares de la ELF (ver Figuras 3.6c y 3.6d). A 200 GPa el Na se transforma, al igual que el K, en la fase *hP4* [23]. Las estructuras, representadas en las Figuras 3.6a a 3.6d, confirman que, a presiones elevadas, los electrones de valencia se segregan en forma de pares de Lewis convirtiendo dichos metales (Na y K) en sólidos incoloros iónicos en las fases *hP4* (K/Na) y *oP8* (Na) que pueden formularse como $(2 \text{Na}^+ + 2e^-)$ y $(2 \text{K}^+ + 2e^-)$ respectivamente.

Estos ejemplos no son únicos. En el Capítulo 18, discutiremos los cálculos de la ELF en las estructuras fcc y sc (cúbico simple) del Ca en las que los electrones se localizan en las posiciones ocupadas por los átomos de O en las respectivas fases del CaO [29]. Un estudio sobre la similitud de las celdillas unidad del metal y de los óxidos fue adelantado anteriormente [1, 3, 30]. Cálculos realizados de forma independiente en fcc-Ca [31] muestran la evolución de la ELF con la presión.

Debemos mencionar también el trabajo experimental realizado por Nakashima [32] sobre el aluminio a partir de medidas de difracción de electrones de haz convergente (Quantitative Convergent Beam Electron Diffraction; QCBED). El trabajo se basa en la medida absoluta de los factores de estructura de cuatro reflexiones que contienen toda la información sobre los electrones de valencia en el Al. Este laborioso trabajo ha mostrado una imagen inesperada de los electrones de valencia en metales ya que se encuentran concentrados en huecos tetraédricos de la red fcc de cationes Al^{3+} ; *el Al también es un electruro!* Estos experimentos demuestran la localización de los electrones de valencia en metales a presión ambiente, desafiando el modelo de enlace metálico en forma de nubes electrónicas deslocalizadas. Estos resultados cruciales se discutirán en el Capítulo 18.

RESUMEN

Las limitaciones del modelo iónico para predecir y/o explicar las estructuras son analizadas en base a los resultados experimentales y cálculos teóricos. Tanto la frecuente irregularidad de las subestructuras de O en los óxidos como los múltiples números de coordinación (CN) adoptados por un mismo catión en diferentes compuestos, indican que el modelo no es de aplicación general. Además, los estudios experimentales de la densidad electrónica que muestra covalencia entre los átomos de F en MgF_2 o entre los átomos de Cl en NaCl, unido a las objeciones hechas a la existencia de aniones doblemente cargados (SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) como resultados de cálculos

teóricos y también a los recientes descubrimientos de electrones de valencia localizados en huecos de la estructura de los metales (electruros), desafían la existencia de iones en los cristales y corroboran las limitaciones severas del modelo de GP que habían sido reveladas por distintos autores. Al describir las objeciones más relevantes, la impresión es que el *modelo iónico* solo podría justificarse, y hasta un cierto límite, por su capacidad de calcular la energía reticular U_{Lat} de algunos compuestos

BIBLIOGRAFÍA

- [1] George J., Waroquiers D., Di Stefano D., Petretto G., Rignanese G.-M. (2020) The limited predictive power of the Pauling rules. *Angew. Chem. Int. Ed.* <http://dx.doi.org/10.1002/anie.202000829>
- [2] Vegas A. (2000) Cations in Inorganic Solids. *Crystallogr. Rev.* **7**, 189-283. <https://doi.org/10.1080/08893110008044245>
- [3] Vegas A. (2011) FeLi[PO₄]: Dissection of a Crystal Structure; The Parts and the Whole. *Struct. Bond.* **138**, 67-91. https://doi.org/10.1007/430_2010_35
- [4] O’Keeffe M. and Hyde B.G. (1985) An alternative approach to non-molecular crystal structures with emphasis on the arrangements of cations. *Struct. Bond.* **61**, 77-144. <https://doi.org/10.1007/BFb0111193>
- [5] O’Keeffe M. and Hyde B.G. (1981) The role of Non-bonded interactions in Crystals, Vol. I, Chapter 10 in *Structure and Bonding in Crystals*, M. O’Keeffe and A. Navrotsky Eds. Academic Press: New York.
- [6] Shannon R.D. and Prewitt C.T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst. B* **29**, 425-436. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
- [7] Köllisch K. and Schnick W. (1999) Ce₁₆Si₁₅O₆N₃₂. An Oxonitridosilicate with Silicon octahedrally coordinated by nitrogen. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 357-360. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)15213773\(19990201\)38:3%3C357::AIDANIE357%3E3.0.CO2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)15213773(19990201)38:3%3C357::AIDANIE357%3E3.0.CO2-D)
- [8] Vegas A. and Jenkins H.D.B. (2017) A revised interpretation of the structure of (NH₄)₂Ge₇O₁₅ in the light of the Extended Zintl-Klemm Concept. *Acta Cryst. B* **73**, 94-100. <https://doi.org/10.1107/S2052520616019181>.
- [9] Tillmanns E., Gebert W. and Baur W.H. (1973) Computer simulation of crystal structures applied to the solution of the superstructure of cubic silicodiphosphate. *J. Solid State Chem.* **7**, 69-84. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90124-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90124-2)

- [10] Goreaud M., Choisnet J., Raveau B. and Deschanvres A. (1974) Sur les silicogermanates $Ba(Si_{2-x}Ge_x)O_5$ isotopes de la Sanbornite. *Rev. Chim. Min.* **11**, 207-216.
- [11] Jenkins H.D.B., Roobottom H.K., Passmore J. and Glasser L. (1999) Relationships among Ionic Lattice Energies, Molecular (Formula Unit) Volumes, and Thermochemical Radii. *Inorg. Chem.* **38**, 3609-3620. <https://doi.org/10.1021/ic9812961>
- [12] Adams D.M. (1974) *Inorganic Solids*. John Wiley: London.
- [13] Slater J.C. (1964) Atomic Radii in Crystals. *J. Chem. Phys.* **41**, 3199-3204. <https://doi.org/10.1063/1.1725697>
- [14] Göttlicher S. and Knöchel C.D. (1980) Die Elektronendichteverteilung in Natriumnitrat ($NaNO_3$). *Acta Cryst. B* **36**, 1271-1277. <https://doi.org/10.1107/S0567740880005900>
- [15] Schoknecht K. (1957) Röntgen-Kristallstrukturanalyse mit Faltungsintegralen II. Messverfahren und Bestimmung der Elektronendichte in NaCl. *Z. Naturforsch. A* **12**, 957-969. <https://doi.org/10.1515/zna-1957-1207>
- [16] Göttlicher S. (1968) Der Beitrag der thermisch diffusen Streustrahlung zur Intensität der Röntgeninterferenzen und die Elektronendichteverteilung in NaCl. *Acta Cryst. B* **24**, 122-129. <https://doi.org/10.1107/S0567740868001780>
- [17] Niederauer K. and Göttlicher S. (1970) Elektronendichte in Magnesiumfluorid. *Z. angew. Physik.* **29**, 16-21.
- [18] Huheey J.E. (1975) *Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity*. 1ª Edición. Harper and Row: London. p 90.
- [19] Tinkham M.L. and Dye J.L. (1985) First observation by potassium-39 NMR of K^- in solution and in crystalline potassides. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6129-6130. <https://doi.org/10.1021/ja00307a063>
- [20] Terskish V.V., Moudrakovski I.L., Ratcliffe C.I. and Ripmeester J.A. (2001) Alkali metal loaded zeolite LiA: Evidence for highly symmetrical Rb- and K-. *J. Amer. Chem. Soc.* **123**, 2891-2892. <https://doi.org/10.1021/ja0038575>
- [21] Janoschek R. (1992) Sind die Lehrbuch Anionen O^{2-} , CO_3^{2-} and SO_4^{2-} Fiktionen? *Z. Anorg. Allg. Chem.* **616**, 101-104. <https://doi.org/10.1002/zaac.19926161016>
- [22] Boldyrev A.I. and Simons J. (1994) Isolated SO_4^{2-} and PO_4^{3-} Anions Do not Exist. *J. Phys. Chem.* **98**, 2298-2300. <https://doi.org/10.1021/j100060a015>

- [23] Gregoryanz E., Lundegaard L.F., McMahon M.I., Guillaume C., Nelmes R.J. and Mezouar M. (2008). Structural Diversity of Sodium. *Science*, **320**, 1054-1057. <https://doi.org/10.1126/science.1155715>
- [24] Ma Y., Eremets M., Oganov A.R., Xie Y., Trojan I., Medvedev S., Lyakhov A.O., Valle M. and Prakapenka V. (2009). Transparent dense sodium. *Nature* **458**, 182-183. <https://doi.org/10.1038/nature07786>
- [25] Lundegaard L.F., Marqués M., Stinton G., Ackland G.J., Nelmes R.J. and McMahon M.I. (2009). Observation of the *oP8* crystal structure in potassium at high pressure. *Phys. Rev. B* **80**, 020101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.020101>
- [26] Marqués M., Ackland G.J., Lundegaard L.F., Stinton G., Nelmes R.J., McMahon M.I. and Contreras-García J. (2009). Potassium under Pressure: A Pseudobinary Ionic Compound. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 115501(4). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.115501>
- [27] Becke A.D. and Edgecombe K.E. (1990) A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.* **92**, 5397-5403. <https://doi.org/10.1063/1.458517>
- [28] Vegas A., Grzechnik A., Syassen K., Loa I., Hanfland M. and Jansen M. (2001) Reversible phase transitions in Na_2S under pressure: a comparison with the cation array in Na_2SO_4 . *Acta Cryst. B* **57**, 151-156. <https://doi.org/10.1107/S0108768100016621>
- [29] Vegas A. and Mattesini M. (2010) Towards a generalized vision of oxides: Disclosing the role of anions and cations in determining unit cell dimensions. *Acta Cryst. B* **66**, 338-349. <https://doi.org/10.1107/S0108768110013200>
- [30] Vegas A. and Tranqui D. (1996) PS08.01.41. Book of Abstracts. IUCr International Congress, Seattle, USA.
- [31] Oganov A.R., Ma Y., Xu Y., Errea I., Bergara A. and Lyakhov A.O. (2010) Exotic behavior and crystal structures of calcium under pressure. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **107**, 7646-7651. <https://doi.org/10.1073/pnas.0910335107>
- [32] Nakashima Ph.N.H., Smith A.E., Etheridge J. and Muddle B.C. (2011). The bonding electron density in aluminum. *Science*, **331**, 1583-1586. <https://doi.org/10.1126/science.1198543>

4

CAPÍTULO 4. La búsqueda de modelos alternativos para explicar las estructuras

4.1. LAS RAZONES PARA UN MODELO ALTERNATIVO

Hemos visto, que las discrepancias con el modelo iónico, aunque persistentes, no han mantenido una intensidad regular. Hemos comentado sus fallos y también las severas críticas de algunos autores [1-3]. La audaz propuesta de Slater [4] sugiriendo la neutralidad de los átomos junto a las más recientes tesis de Janoschek [5] negando la existencia de aniones divalentes, todo ello, no ha cambiado la pervivencia del modelo.

Por otra parte, los mapas de densidad electrónica mostrados en el Capítulo 3 no han recibido la atención que merecían, ni siquiera en las monografías dedicadas a la densidad de carga. Los *mapas absolutos* obtenidos por la Escuela de Darmstadt no han recibido la consideración prestada a los mapas de deformación obtenidos a partir de medidas con cristales pequeños.

Por tanto, creemos necesario hacer una recopilación de las observaciones más relevantes que han puesto en entredicho el modelo iónico y que han sido minusvaloradas durante los últimos 50 años. Es un hecho, que la gran mayoría de los trabajos cristalográficos de los últimos 80 años son una mera descripción de los poliedros de aniones alrededor de un catión junto con una recopilación de las distancias catión-anión más significativas, siendo de lamentar que haya existido tan poco interés en la comprensión de miles de estructuras guardadas en las bases de datos. Recordando palabras de Jack Dunitz, *todas esas estructuras son miles de respuestas esperando preguntas.*

4.2. EL DESCUBRIMIENTO DE WONDRA TSCH EK, MERKER Y SCHUBERT

Wondratschek, Merker y Schubert, en 1964, al resolver la estructura de Fe_5Si_3 [6], se percataron de que su estructura era idéntica a la subred Ca_3P_3 del fluoroapatito o hidroxiapatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$ (ver Figura 4.1). Por primera vez, se establecía la correspondencia entre la subred catiónica de un óxido y la estructura de una aleación simple, poniendo sobre la mesa un hecho de gran relevancia: *los cationes no ocupan huecos de un empaquetamiento aniónico de forma caprichosa sino que reproducen patrones reconocibles.*

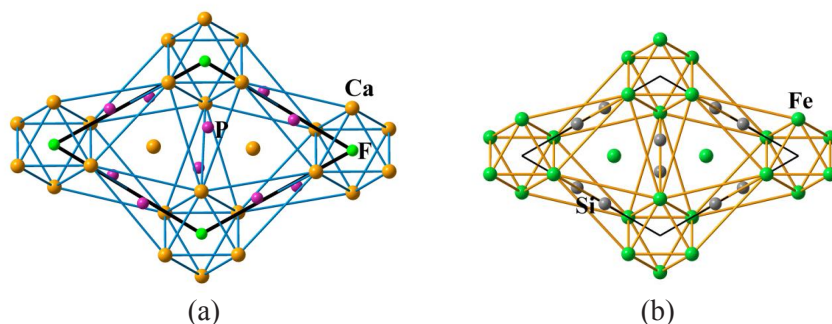


Figura 4.1. (a) Estructura hexagonal del fluoroapatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ proyectada sobre el plano ab . Ca: ocre, P: púrpura, F: verde. Los átomos de O se han omitido para resaltar la subred Ca_5P_3 que es similar a la de Fe_5Si_3 representada en (b). Fe: verde, Si: gris.

La importancia de este descubrimiento queda reflejada en las propias palabras de los autores: “*daß hier ein gemeinsames Prinzip und kein Zufall herrscht, ist wegen der sehr starken Analogie wahrscheinlich*” [6]. (“...Es muy probable que estas analogías no sean casuales sino que obedezcan a un Principio General”). Sin embargo, la repercusión de este descubrimiento fue nula.

4.3. LAS IDEAS DE LEBEDEV

En 1972, Lebedev [7] fue el primero en proponer, de manera formal, que las subestructuras catiónicas debían jugar el papel principal en las estructuras de los óxidos. Lebedev regresó a los postulados iniciales de Bragg considerando cationes grandes y aniones pequeños, pensando que un cambio radical, en un concepto tan ampliamente aceptado, serviría para crear una nueva cristalografía. Una, en la cual las estructuras ya no serían consideradas como empaquetamientos compactos de *aniones* sino que, debido al papel decisivo de los átomos metálicos, tendrían que ser descritas en base a sus subredes metálicas.

Lebedev basó sus argumentos en las comparaciones de los volúmenes molares de compuestos tan sencillos como BeO (tipo ZnO) y MgO (tipo NaCl). Si las estructuras fueran en verdad empaquetamientos aniónicos hcp o fcc, como proponía el modelo de GP, entonces, los átomos de Be ocuparían los huecos tetraédricos de un empaquetamiento aniónico hcp mientras que los átomos de Mg ocuparían los huecos octaédricos de un empaquetamiento aniónico fcc. Puesto que ambas subestructuras de O tienen volúmenes similares, los volúmenes molares de ambos compuestos (BeO y MgO) deberían ser también similares, mientras que sus densidades diferirían considerablemente. Sin embargo, los resultados experimentales decían lo contrario: los volúmenes

molares son de 13.8 y 18.6 A³ para BeO y MgO respectivamente, mientras que sus densidades son similares (3.03 y 3.20 g cm⁻³). Lo mismo ocurre con los óxidos PbO y PbO₂ cuyos volúmenes molares son semejantes a pesar de su diferente contenido en oxígeno.

Aunque las ideas de Lebedev no están profundamente cimentadas ni tampoco convenientemente desarrolladas, la conclusión más importante es que, en las estructuras de los óxidos, la estabilidad de la estructura viene determinada por la coordinación de los aniones por los cationes, justo lo opuesto a lo comúnmente aceptado del modelo de GP. Al final de su trabajo, Lebedev admite estar en oposición a las ideas *bien establecidas*, reclamando al mismo tiempo la necesidad de crear nuevos conceptos en cristalografía. O’Keeffe & Hyde (1985) desarrollaron posteriormente la misma idea en un extenso artículo [8].

4.4. LAS IDEAS DE BORISOV: CATIONES EN DETERMINADOS PLANOS CRISTALOGRAFICOS

Independientemente de los trabajos de OKH, Borisov [9, 10] publicó dos artículos titulados “*Cation Sublattices in Inorganic Compounds*” y “*The Crystalline State*”. En ellos formuló un nuevo concepto relativo a la formación del estado cristalino, que da prioridad a los átomos pesados (los cationes) como responsables de la formación de bloques estructurales. La idea de Borisov está basada en la observación de que, en el intervalo entre $2 < d_{hkl} < 3.5 \text{ \AA}$, casi todas las estructuras poseen familias de planos cristalinos (*hkl*) cuyos átomos (cationes) poseen empaquetamientos compactos. De los más de 150 tipos estructurales estudiados casi el 45% posee un ordenamiento fcc, cerca de un 30 % son bcc y el 25% adoptan la estructura de la subred K₂U en el fluoruro β-K₂UF₆. Dicha subred es una variante del apilamiento de capas hexagonales compactas.

Borisov contempla el cristal como un sistema atómico ordenado por un conjunto consistente de ondas elásticas planas donde los átomos más pesados (cationes) tienden a ocupar las posiciones con menores amplitudes de vibración, reduciendo así el número de grados de libertad y actuando como un poderoso factor de estabilización.

Una idea generalmente aceptada es que la composición química es un factor clave en la determinación de la estructura cristalina. Sin embargo, de los resultados publicados por Borisov, se puede deducir que en compuestos con composiciones muy diferentes, sus cationes pueden formar subredes del mismo tipo, haciendo menos estricta la relación *estructura-composición*. En palabras de Borisov: “... *Nature tends to adapt the given composition to one*

of her favorite structural models, making atoms of different kinds, to occupy structurally identical positions”.

Esta observación está ya plasmada en la Tabla 4.1 y es conocida desde siempre pues la estructura bcc, por ejemplo, se encuentra tanto en elementos (Ca, Sr, W, etc.) como en compuestos iónicos (CsCl) o aleaciones (CaZn, BaSn). Incluso, en subredes catiónicas de óxidos como, en la perovskita SrTiO_3 .

Para Borisov, la necesaria coordinación de los cationes por los aniones, es la consecuencia de una adaptación de las subredes aniónicas (aniones óxido), dando por supuesto que la *migración de los átomos ligeros, no altera la estabilidad de la estructura*. Las estructuras de sulfuros muestran diferencias notables con respecto a los óxidos. Los ordenamientos de los aniones S^{2-} son mucho más regulares que los de los óxidos y fluoruros y además, las subestructuras catiónica y aniónica son independientes entre sí, confirmando la ausencia de planos con empaquetamiento compacto en los que ambas especies coexistan. Conviene subrayar que la perovskita BaTiO_3 no cumple esta regla porque el empaquetamiento fcc está formado por la subred BaO_3 , con planos (hkl) que contienen átomos de O y de Ba.

Los valores de los espaciados interplanares d_{hkl} considerados por Borisov son del orden de las distancias interatómicas $M-M$ en los elementos y esta observación permite especular con la posibilidad de que las subredes catiónicas pudieran contener fragmentos de la estructura del metal padre, una posibilidad que analizaremos en el Capítulo 6.

Aunque la observación de Borisov es de interés, la explicación ofrecida sobre cómo la naturaleza tiende a adaptar la composición de un compuesto a uno de sus “*modelos favoritos*”, es más bien abstracta en el sentido de que no ofrece una razón química (electrónica) para la formación de la estructura. Al igual que ocurría con el modelo iónico, ofreciéndonos la imagen de unos “*átomos itinerantes*” en busca de un hueco adecuado, vemos también aquí la imagen de átomos en busca de planos compactos que les proporcionen desplazamientos mínimos. De nuevo, serían, pues, los átomos los que deberían adaptarse a “*patrones abstractos preexistentes*”.

4.5. LA SISTEMÁTICA DE O’KEEFFE Y HYDE: LOS ÓXIDOS COMO ALEACIONES RELLENAS DE OXÍGENO.

En 1985, OKH publicaron un artículo que, podría considerarse como uno de los trabajos más relevantes de la cristalografía del siglo XX [8]. El trabajo, titulado: “*An Alternative Approach to Non-Molecular Crystal*

Structures. With Emphasis on the Arrangement of Cations”, es una generalización de la equivalencia entre subestructuras catiónicas y aleaciones. Como hemos visto, esta idea tenía el precedente de la relación $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})/\text{Fe}_5\text{Si}_3$ [6] y también fue aplicada a los minerales de las series de la humita y la leucophoenecita [11, 12] que serán discutidos en el Capítulo 6.

También Bent [13, 14] había publicado algunas similitudes estructurales que fueron justificadas por el llamado “principio isoelectrónico”. Por ejemplo, el autor relacionó la subestructura bct de Mg en MgH_2 (tipo rutilo) con la correspondiente subred isoelectrónica del Si en SiO_2 (stishovita) (ambos con 4 electrones de valencia), advirtiendo que, aunque dicha estructura es desconocida para el Si, es adoptada por el γ -Sn (un miembro del Grupo 14) a altas presiones (véase el Capítulo 8). Aunque existen muchos ejemplos de pares de compuestos isoelectrónicos e isoestructurales, en este caso especial, Bent consideró los átomos de H en MgH_2 como aditivo para hacer Mg y Si isoelectrónicos, pero no tuvo en cuenta los átomos de O en la stishovita (SiO_2).

La contribución de OKH [8], sin embargo, convierte en universal un hecho aislado que se había silenciado desde 1964 [6] y que pone de manifiesto un hecho inesperado: “*Los ordenamientos catiónicos de los óxidos adoptan la estructura de elementos o de aleaciones sencillas*”. Si bien, la lectura del trabajo de OKH es recomendable, a continuación resumiremos su contenido con el fin de dar unidad a este texto:

- 1) Las estructuras de los óxidos se pueden describir como “*aleaciones rellenas de oxígeno*”.
- 2) Los átomos de oxígeno ocupan mayoritariamente, el centro de triángulos o tetraedros de átomos metálicos.
- 3) El modelo renueva las ideas de Bragg y Slater al considerar “*cationes grandes y aniones pequeños*”, en oposición al modelo iónico (GP).
- 4) *Las subredes catiónicas son más rígidas que las de los aniones*. Al aplicar presión, las distancias $M-M$ se contraen $\sim 3-4$ % mientras que las distancias $O-O$ se acortan hasta un 14 %.
- 5) *Las subredes catiónicas gobiernan las estructuras* (como sugirió Lebedev [7]).

Algunas de las similitudes estructurales están recogidas en la Tabla 4.1. En las dos columnas de la izquierda hemos tabulado los óxidos y sus aleaciones relacionadas. Las dos columnas de la derecha contienen los óxidos bina-

rios que conservan la estructura del metal padre. A continuación discutiremos algunas de ellas para mostrar la fortaleza de estas analogías.

Tabla 4.1. Ejemplos de óxidos cuyas subestructuras catiónicas coinciden con las de elementos o aleaciones. *bct* = tetragonal centrada en el cuerpo, *dhcp* = empaquetamiento hexagonal doble. Los compuestos en negrita recibirán una atención especial a lo largo del texto. Datos extraídos del artículo de O’Keeffe y Hyde [8].

ÓXIDOS	ALEACIONES	ÓXIDOS	ELEMENTOS
$\text{Ca}_5(\text{PO})_4\text{F}$, $\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$, $\text{Ba}_3\text{Re}_3\text{O}_{15}\text{X}$; $\text{X} = \text{F}$, $(\text{CO}_3)_{1/2}$, O_2	$\text{Fe}_5\text{Si}_3(\text{D}8_8)$, Y_5Si_3	CaO (NaCl)	fcc-Ca
BaSO₄	FeB	CaF₂ (fluorita)	fcc-Ca
CsBeF₃ , KClO₃ , Ga_2O_3 BaGeO_3 , $\alpha\text{-NaOH}$	CrB (B33)	CuO , Cu_2O , Cu_4O_3	fcc-Cu
$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$	Ca₂Si	TiO (NaCl)	fcc-Ti
CrVO_4 , CuSO_4 , BaNiO_3 , CaCO_3 (aragonito)	NiAs (B8 _a)	In₂O₃	bct-In
$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$	Th_3P_4 (D7 ₃)	ThO_2	fcc-Th
Mg₃(BO₃)₂ (kotoita)	W₂CoB₂	PbO	fcc-Pb
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, $(\text{Na,Ca})_3(\text{Al,Mg,Si})_3\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$	Mo_2CoB_2	NiO	fcc-Ni
Ca₂SiO₄ $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, Ba_2TiO_4 , $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ FeCoBO_4 , CaFe_2O_4	$\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ (C37 \approx C23)	NaAlSiO₄ (carnegieita)	LiAlSi
ZrP_2O_7 , SiP₂O₇	FeS_2 , PtBi_2 (C2 _a)	KAlSiO_4 (kalsilita)	LiGaGe
Pb_3O_4 $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)\text{F}_2$ (brenkita) ZnSb_2O_4	CuAl_2 (C16)	RbAlSiO_4	CeCu ₂
K_2PtF_6 , Sr_2PbO_4 , PbSb_2O_6 , BaNb_2O_6	ω -phase	AlPO_4	AIP
Mg₃(SiO₄)(OH)₂ Fe_3BO_6	Re₃B	CaAl₂Si₂O₈ (fase monoclinica)	CrB₄
BaMn_4O_4 (hollandita)	PtPb_4	Th_3N_4 , YbFe_2O_4	Sm (dhcp)

ÓXIDOS	ALEACIONES	ÓXIDOS	ELEMENTOS
$K_3V_5O_{14}$	Th_3Pd_5	BeO , ZnO , La_2O_3 , LaF_3 , YF_3	hcp-Be hcp-Zn hcp-La hcp-Y
Mg_2SiO_4 Fe_2SiO_4 (olivino) Ni_2SiO_4 , γ - K_2SO_4 , K_2CO_3 , $LiMgPO_4$ γ - Ca_2SiO_4	$NiIn$ θ - Ni_2Si (HT)	SiO_2 (cristobalita) SiO_2 (tridymita) SiO_2 (keatita) $(N_2)_3(CH_4)Si_{23}O_{46}$ (melanophlogita)	Si (A4) C (lonsdaleita) HP- γ -Ge K_4Si_{23}
$MgAl_2O_4$ (spinel) Fe_2SiO_4	$MgCu_2$ (C15)		
HT- $BaSO_4$ (NaCl)	BaS (NaCl)		
$Fe_5Si_3O_{12}$ (granate) Ag_3PO_4 $Y_3Al_5O_{12}$	Cr_3Si (A15)		
Ca_3SiO_5	$BaPb_3$	χ - La_2O_3	bcc W
Li_3PO_4 , $K_3NbF_7(OH)$	BiF_3 , Ni_3Sn (D0 ₁₉)	TiO_2 , $ZrSiO_4$	β -Hg
K_3SiF_7 , Ba_3SiO_5 , $TlPd_3O_4$, $MgPt_3O_6$	Cu_3Au (L1 ₂)		
α - $NaFeO_2$	$CuPt$ (L1 ₁)		
$KFeO_2$, KH_2PO_4	$NaTi$ (B32)		

4.5.1. La estructura del granate $Fe_5Si_3O_{12}$ y la aleación Cr_3Si

Las bases de datos contienen más de 500 compuestos con la estructura granate. La mayoría pertenecen a la familia denominada **YAG** (Yttrium Aluminium Garnet) conocida por sus propiedades como emisores laser. $Y_3Al_5O_{12}$ es cúbico ($Ia\bar{3}d$, $a \sim 12 \text{ \AA}$) con los cationes situados en las posiciones de Wyckoff: Y en (24c) coordinado por 8 oxígenos, Al(1)^[4] en (24d) formando tetraedros AlO_4 y, por último, Al(2)^[6] en (16a) (0, 0, 0), centrandos octaedros AlO_6 . Este es un claro ejemplo de compuestos cuyos aniones no forman empaquetamientos fcc ni hcp y, por lo tanto, su estructura no es descriptible en base al modelo iónico. Por otra parte, la coordinación del Y (CN = 8) y las dos coordinaciones (CN = 6 y 4) de los átomos de Al en la misma estructura son hechos estructurales de los que no puede dar cuenta el modelo iónico.

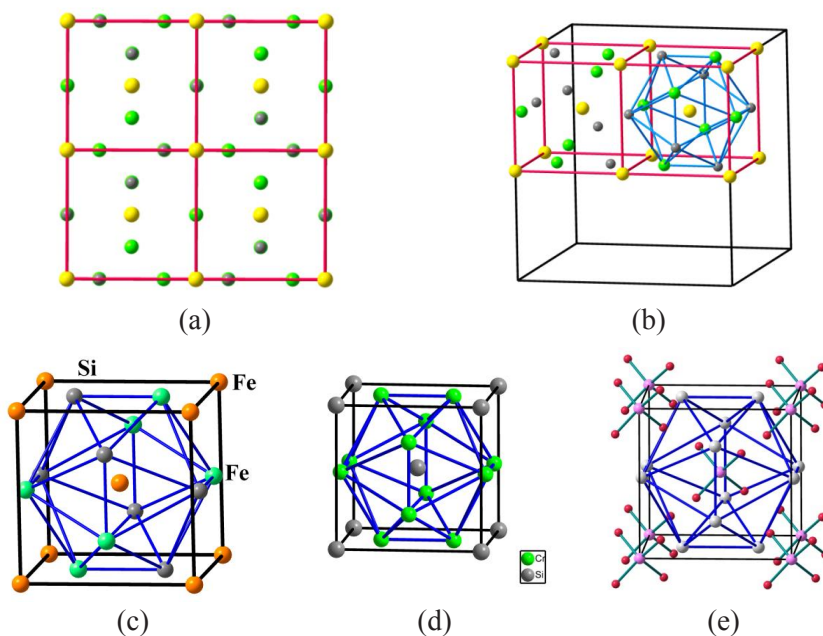


Figura 4.2. (a) La subestructura Y_3Al_5 del granate $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ proyectada sobre (001). Las líneas rojas marcan las 8 subceldillas del tipo Cr_3Si contenidas en la celda unidad del granate. Al(2): amarillo, Al(1): verde-gris, Y: verde claro. (b) Las dos subceldillas superiores del tipo Cr_3Si muestran la alternancia de los átomos de Al(1) y de Y en el centro de las caras de las subceldas. (c) Una subceldilla tipo $M_3\text{Al}$ del granate $\text{Fe}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}$, aislada para compararla con el prototipo Cr_3Si representado en (d), Cr: verde, Si: gris. (e) Estructura de Ag_3PO_4 cuya subred Ag_3P es también del tipo Cr_3Si . Ag: gris claro, P: violeta, O: rojo.

Sin embargo, la subestructura catiónica del granate $[\text{Y}_3\text{Al}_5]$ es una superestructura de la fase de Frank-Kasper Cr_3Si [8] y está representada en las Figuras 4.2a -proyectada en el plano (100)- y 4.2b. La estructura Cr_3Si está representada en la Figura 4.2d. La alternancia de los átomos de Al(1)^[4] y de Y, en la posición de los átomos de Cr en Cr_3Si origina la superestructura representada parcialmente en la Figura 4.3b. Uno de los 8 cubos, con estequiometría $M_3\text{Al}$ ($M_3 = \text{Y}_{1.5}\text{Al}_{1.5}$), que contiene la celda unidad del granate, se ha aislado en la Figura 4.2c (compárese con la estructura Cr_3Si de la Figura 4.2d). Así, la estructura tipo granate puede describirse como una subred metálica del tipo Cr_3Si rellena de oxígeno.

El hecho de que el patrón Cr_3Si exista en otros compuestos, como por ejemplo Ag_3PO_4 (Figura 4.2e), indica que la similitud estructural de compues-

tos tan dispares como Y_3Al_5 , Cr_3Si y Ag_3P no puede ser casual sino que debe estar fundada en bases físico-químicas.

4.5.2. Las estructuras de $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, Ca_2Si y de la cotunnita (PbCl_2)

La estructura de $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ la adoptan más de 300 compuestos entre percloratos, sulfatos, fosfatos y silicatos. Es ortorrómbica ($Pnma$) y está representada en la Figura 4.3a. La irregularidad de la subred de O impide su descripción como empaquetamiento compacto de aniones. Por el contrario, la subred catiónica K_2S es del tipo Ca_2Si (C23), también llamada cotunnita (PbCl_2) que está representada en la Figura 4.3b. Se describe habitualmente como hileras en zigzag de prismas trigonales K_6S o Ca_6Si centrados por los átomos de S o Si respectivamente.

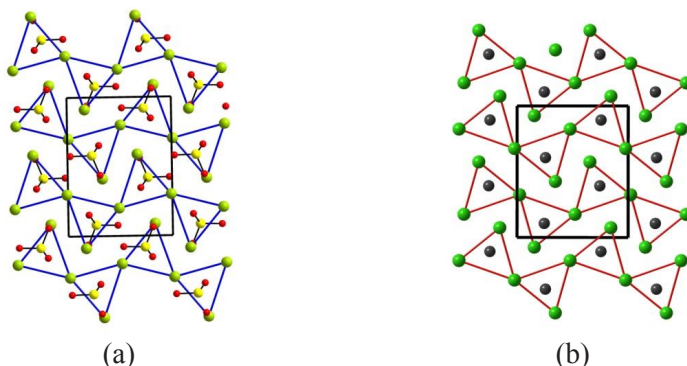


Figura 4.3. (a) La estructura de $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ proyectada en el plano ac . Los átomos de K (verde) forman cadenas de prismas trigonales centrados por los grupos SO_4 . S: amarillo, O: rojo. (b) La estructura de la aleación Ca_2Si . Ca: verde, Si: gris negro.

La estructura de Ca_2Si tiene un interés adicional ya que es casi idéntica a la del óxido $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ que es una distorsión monoclinica ($P2_1/n$) de la celdilla ortorrómbica ($Pnma$) [8]. La similitud no es solo topológica sino que, además, sus volúmenes son casi idénticos. La conclusión es que la adición de 4 átomos de O por fórmula en Ca_2Si deja la estructura invariante, como si los oxígenos no ocuparan volumen alguno. Este hecho añadía nuevos desafíos al modelo clásico pero no pudo ser interpretado por los autores [8]. La estructura tipo cotunnita (PbCl_2) será recurrente a lo largo de este texto por su presencia en numerosas transiciones de fase de compuestos B_2A (Ca_2Si , Li_2S , Na_2S , Mg_2Si , etc.) y en sus correspondientes óxidos B_2AO_4 .

4.5.3. Las estructuras de $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$, Fe_2SiO_4 (olivino) y la aleación Ni_2In

A $T > 860\text{ K}$, la fase $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ ($Pnma$) sufre la transición $\beta \rightarrow \gamma$, transformándose en la estructura hexagonal ($P6_3/mmc$) representada en la Figura 4.4a, donde puede verse que $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$ está formado por hileras rectas de prismas trigonales (K_6S). El silicato Ca_2SiO_4 sufre la misma transición a alta temperatura. En todas las fases γ , los grupos SO_4 muestran desorden y la posición de los átomos de O queda indeterminada. La explicación de este desorden “térmico” no es trivial y será tratado posteriormente.

Volviendo de nuevo a las observaciones de OKH [8], si en $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$ eliminamos los átomos de oxígeno, encontramos una subred K_2S cuya estructura es la de la aleación Ni_2In (también $P6_3/mmc$) que está representada en la Figura 4.4b. Ni_2In es considerada por algunos autores como una superestructura del tipo AlB_2 cuyo eje c (Ni_2In) = $2 \times c$ (AlB_2).

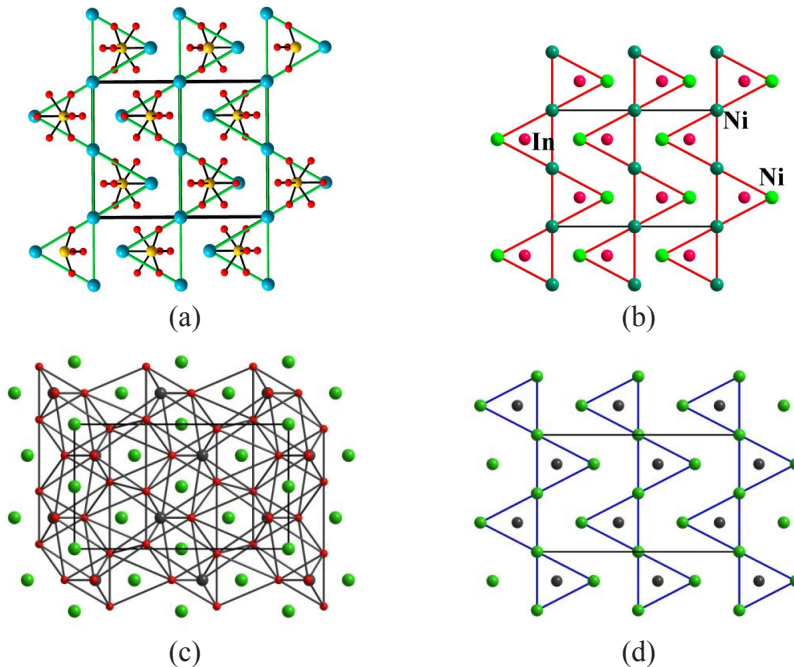


Figura 4.4. (a) Estructura hexagonal de $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$ proyectada sobre el plano (110). Los átomos de K (azules), unidos con líneas verdes, resaltan las cadenas rectas de prismas trigonales $\text{K}_6(\text{SO}_4)$. S: amarillo, O: rojo. El desorden de los átomos de O se muestra por una mayor población. (b) La estructura Ni_2In , idéntica al ordenamiento K_2S de (a). Ni(1): verde oliva, Ni(2): verde claro, In: granate. (c) Estructura del

olivino Fe_2SiO_4 mostrando el empaquetamiento hcp de oxígenos. Los octaedros y tetraedros están centrados por Fe y Si respectivamente. Fe: verde; O: rojo, Si: negro. (d) Estructura del olivino tras eliminar los átomos de O. La subred Fe_2Si es del tipo Ni_2In (b).

Estructuras relacionadas con la de $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$ son los minerales olivino (Fe_2SiO_4) y forsterita (Mg_2SiO_4), distorsiones ortorrómbicas de la fase hexagonal $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$. Las bases de datos contienen más de 350 entradas de compuestos isoestructurales, entre ellos, percloratos, sulfatos, cromatos, fosfatos, silicatos, etc. La estructura ortorrómbica ($Pnma$) de Fe_2SiO_4 , representada en la Figura 4.4c, corresponde a la descripción tradicional: ordenamiento distorsionado hcp de oxígenos en el que $\frac{1}{2}$ de los huecos octaédricos está ocupado por los átomos de Fe/Mg y $\frac{1}{8}$ de los huecos tetraédricos están ocupados por los átomos de Si. La irregularidad de los octaedros es patente en la Figura 4.4c y la supresión de los átomos de O da lugar a la subred Fe_2Si (Figura 4.4d) que es una distorsión ortorrómbica de la estructura hexagonal tipo Ni_2In (Figura 4.4b). Los prismas trigonales $\text{Fe}_6(\text{Si})$ se han dibujado en la Figura 4.4d.

Por esta razón, OKH [8] asignaron al ordenamiento Fe_2Si del olivino la estructura tipo- Ni_2In . Sin embargo, *sensu stricto*, ésta última solo sería equivalente a la subestructura hexagonal K_2S en $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$. Las diferencias entre la estructura hexagonal de $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$ y la ortorrómbica de Mg_2SiO_4 , aunque sutiles, son importantes a la hora de interpretar con sentido químico ambas estructuras: Un dato importante que resalta estas diferencias nos lo proporcionan las tres fases de alta temperatura III-, II- y I- Na_2SO_4 . La fase II ($Pnma$) corresponde al tipo olivino, mientras que la fase I ($P6_3/mmc$) es isoestructural con $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$. La estructura III- ($Cmcm$), relacionada con las fases I y II se ha encontrado también en $\epsilon\text{-Li}_2\text{SO}_4$ a $P > 9$ GPa [15]. Estos hechos, discutidos anteriormente [16, 17], se analizarán en detalle en el Capítulo 7.

4.5.4. La estructura de BaSO_4 y la aleación FeB

En condiciones ambientales, BaSO_4 (barita) es ortorrómbico ($Pnma$) y su estructura está representada en la Figura 4.5a. Si conectamos los átomos de Ba, se obtienen columnas de prismas trigonales perpendiculares al plano de proyección (Figura 4.5c) en los cuales se alojan los grupos SO_4 . La subestructura BaS es del tipo FeB (B27), representada en la Figura 4.5b. Por ello, OKH [8] describieron la estructura de BaSO_4 como una subestructura [BaS], del tipo FeB, rellena de oxígenos.

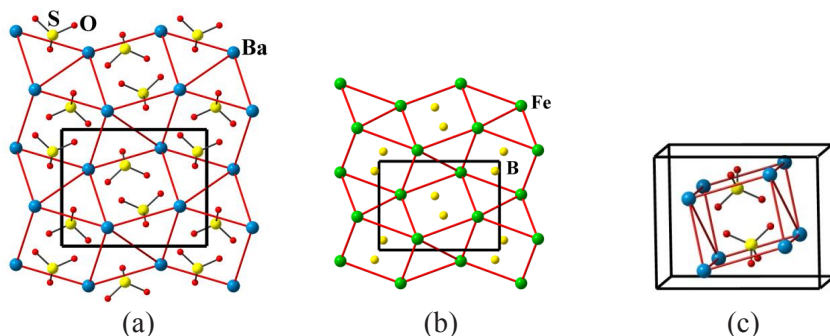


Figura 4.5. (a) Estructura de BaSO_4 ($Pnma$) proyectada sobre el plano ac tal como se describió en [8]. Los grupos SO_4 centran los prismas trigonales de Ba_6 . La subred $[\text{BaS}]$ es tipo-FeB, representado en (b). (c) Perspectiva de la cadena central de prismas trigonales $\text{Ba}_6(\text{SO}_4)$ representados en (a).

La estructura tipo barita la forman otros 150 compuestos (sulfatos, seleniados, permanganatos, percloratos, alanatos, etc.). En BaSO_4 la estructura es estable hasta $T = 1363$ K. Por encima de esa temperatura se transforma en una estructura cúbica ($F\bar{4}3m$), cuya subestructura $[\text{BaS}]$ es tipo NaCl, con los átomos de O en la posición $16e$ (x, x, x ; $x = 0.115$). La transición B27 \rightarrow B1 será discutida más tarde en la sección 5.8.3.

4.5.5. Las estructuras de CaF_2 , CaO y fcc-Ca

CaF_2 y CaO presentan características muy especiales. El mineral fluorita CaF_2 es un compuesto binario que mantiene la estructura del elemento casi invariable. Según la Figura 4.6a, el compuesto preserva la estructura de fcc-Ca ($a = 5.55$ Å) con los $2n$ huecos tetraédricos ocupados por los átomos de F. Como apuntaron OKH [8], la celdilla unidad de CaF_2 ($a = 5.46$ Å) mantiene la estructura de fcc-Ca comprimida $\sim 5\%$ en volumen.

En CaO (tipo NaCl, $a = 4.80$ Å), representada en la Figura 4.6c, la contracción es mucho mayor. La inserción de 4 átomos de oxígeno en la celda unidad de fcc-Ca sufre una severa contracción desde 171 Å³ en el metal hasta 111 Å³ en la cal (cerca de un 35 %). Esta contracción, que fue señalada por OKH [8], representa un desafío que nadie, en los casi 100 años de vida de la cristalografía, ha tenido en consideración. Ni siquiera en una reciente revisión histórica [18].

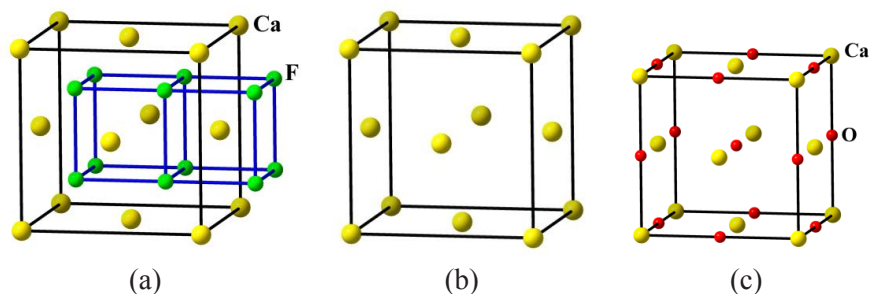


Figura 4.6. (a) Estructura de la fluorita CaF_2 . La subestructura cúbica simple de átomos de F que ocupan los $2n$ huecos tetraédricos de la estructura de fcc-Ca. Los átomos de Ca ocupan cubos alternos F_8 . (b) La estructura fcc-Ca en condiciones ambientales. (c) La estructura de CaO tipo NaCl.

4.5.6. Las estructuras del granate y del apatito

Las estructuras del apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$ y del granate $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ tienen en común subestructuras catiónicas con estequiometría 5:3. La primera es tipo Mn_5Si_3 (Figura 4.7a) y la segunda es tipo Cr_3Si (Figura 4.7b). La relación estructural entre ellas viene confirmada por el hecho de que al oxidar el silicio Fe_5Si_3 se forma el granate $\text{Fe}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}$, con la consiguiente transformación de su red catiónica $\text{Mn}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Cr}_3\text{Si}$ (Figura 4.7), transformación que no ha sido explicada hasta ahora.

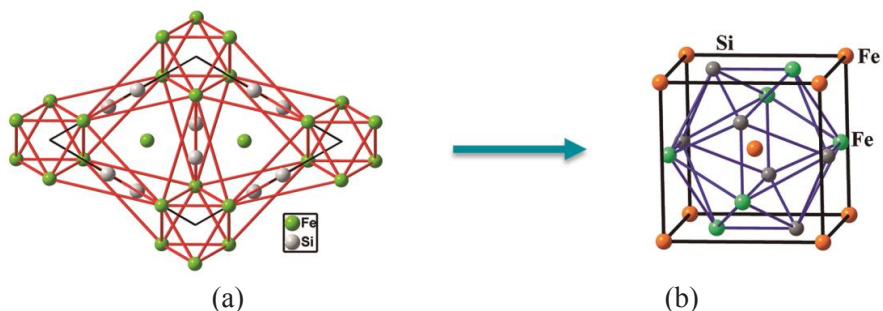


Figura 4.7. (a) Estructura de Fe_5Si_3 (Fe: verde, Si: gris) que se transforma en una superestructura tipo Cr_3Si en el granate $\text{Fe}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}$. (b) La subred Fe_5Si_3 del granate tal como fue representada en la Figura 4.2c. Fe: ocre, Fe: verde, Si: gris.

La explicación se hace más difícil si tenemos en cuenta que aleaciones M_3Al_5 ($M=Ln$) que corresponderían al granate $Y_3Al_5O_{12}$ [19] no se han aislado hasta ahora. Por el contrario, sí se han obtenido aleaciones metaestables con la estequiometría inversa Y_5Al_3 y otros compuestos relacionados tales como Er_5Ga_3 , Ho_5Ga_3 y Y_5Si_3 (todos ellos del tipo Mn_5Si_3). También se conoce [8] que la oxinitruración de Y_5Si_3 (tipo Mn_5Si_3) da lugar al compuesto $Y_5Si_3O_{12}N$ (tipo apatito), que *preserva* la estructura tipo Mn_5Si_3 de la aleación Y_5Si_3 (ver Tabla 4.1). En este caso no hay transición al granate. Hay que recordar que el modelo de OKH [8] se mantiene a un nivel cualitativo, sin poder explicar por qué las subestructuras catiónicas de un compuesto determinado estén relacionadas con una aleación dada y no con otra. Esta idea será discutida a lo largo del texto e ilustrada con el sistema Ca-CaO-CaF₂ en el Capítulo 18.

4.6. RECONOCIMIENTO DE LAS ESTRUCTURAS METÁLICAS EN SUS COMPUESTOS

El primer trabajo en el que se desveló este hecho [20] dio cuenta de que las estructuras de CrB, $KClO_3$ y $CsBeF_3$ contenían fragmentos de las estructuras de los metales Cr, K y Cs, respectivamente. De igual forma, la red de Ti en TiO_2 (rutilo) contenía planos de la estructura hcp-Ti.

Las tres estructuras mencionadas ($KClO_3$, $CsBeF_3$ y CrB) han sido representadas en la Figura 4.8 para mostrar que tanto las subestructuras [KCl] y [CsBe] así como el propio CrB son todas del tipo B33. Aunque hasta ahora nuestro objetivo era poner de manifiesto la similitud entre las subestructuras catiónicas y las estructuras de aleaciones sencillas (modelo de OKH), ahora intentamos demostrar que las tres estructuras también están relacionadas con las estructuras de sus metales originales. Las subestructuras de K, Cs y Cr son, de hecho, fragmentos de las estructuras bcc de los tres metales padre, como se muestra en las Figuras 4.8d y 4.8e.

Aunque estos aspectos se analizarán en detalle en el Capítulo 6, estos tres compuestos serán discutidos aquí porque de estas observaciones surgió una nueva forma de ver las estructuras como derivadas del metal padre, *un hecho que daba sentido físico a muchas de las relaciones establecidas en [8]*, como veremos a continuación.

La estructura CrB (B33), representada en la Figura 4.8b, se suele describir como formada por bloques de prismas trigonales Cr_6 centrados por los átomos de B. Igualmente, en $KClO_3$ y $CsBeF_3$, los respectivos prismas K_6 (Figura 4.8a) y Cs_6 (Figura 4.8c) están centrados por los átomos de Cl y Be, respectivamente.

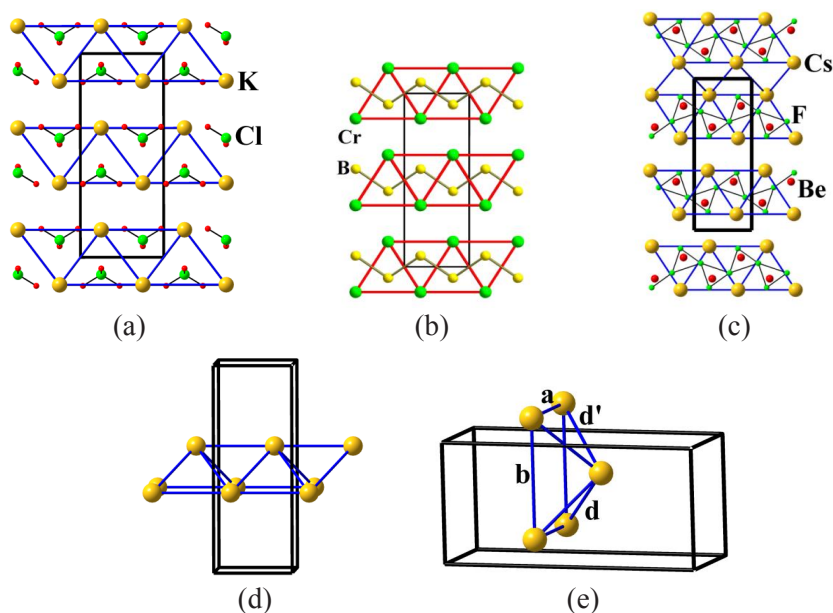


Figura 4.8. (a) Estructura de la fase HT de KClO_3 , formada por los bloques de prismas trigonales $\text{K}_6(\text{ClO}_3)$. La subestructura $[\text{KCl}]$ es tipo B33. (b) La estructura de CrB (B33). (c) Estructura de CsBeF_3 cuya subestructura $[\text{CsBe}]$ es también del tipo CrB. Las cadenas de BeF_3 están formadas por tetraedros BeF_4 conectados por 2 vértices comunes. (d) Un fragmento de átomos de Cs como el marcado en la parte superior de (c). Estos bloques son, de facto, fragmentos de la estructura de bcc-Cs. (e) Perspectiva de un fragmento de átomos de Cs en (b) equivalente a media celdilla unidad de bcc-Cs.

Sin embargo, los bloques de prismas se sitúan de manera que los espacios entre ellos forman fragmentos de una celdilla bcc – común a los tres metales: Cr, K y Cs [20]. Uno de esos espacios entre bloques, como el marcado en la parte superior de la Figura 4.8c, se ha aislado en la Figura 4.8d y un fragmento del bloque (d), equivalente a media celdilla unidad bcc, se ha aislado en (e). La similitud no es sólo topológica sino también en dimensiones, de forma que los fragmentos bcc pueden considerarse como partes de sus respectivas estructuras metálicas. Este hecho es evidente cuando las dimensiones de los fragmentos de la Figura 4.8e se comparan con los equivalentes del metal padre como se muestra en la Tabla 4.2.

Así, los bloques de Cs de la Figura 4.8d, se componen de capas infinitas de rectángulos con dimensiones $6.004 \times 4.828 \text{ \AA}^2$, de forma que cada rectángulo está coronado por un átomo de la capa adyacente (véase Figura 4.8e). Dentro del bloque, las distancias son $b = 6.00 \text{ \AA}$, $a = 4.83 \text{ \AA}$, $d = 2 \times 4.65 \text{ \AA}$ y $d' = 2 \times 4.78 \text{ \AA}$ de manera que los fragmentos equivalen a la mitad de una celda unidad bcc o al conjunto de planos (110) y (220) de una celdilla fcc distorsionada.

Tabla 4.2. Dimensiones (en Å) de los fragmentos de Cs representados en la Figura 4.8e. La magnitud Σ es la suma de las 8 distancias que definen el fragmento de la Figura 4.8e [$2 \times (a + b + d + d')$].

	<i>bcc</i> -I-Cs	β -CsBeF ₃	<i>fcc</i> -III-Cs (a P = 4.3 GPa)
Parámetros de celdilla	$a = 6.067$ $d = 4 \times 5.254$	$a = 6.004$ $b = 4.837$ $d = 2 \times 4.647$ $d' = 2 \times 4.780$	$a = 5.98$ $d = 4 \times 4.228$
Σ	45.28	40.55	37.33

Puesto que ambas estructuras, bcc y fcc, son propias del Cs elemental, podemos aseverar que dichos bloques son fragmentos de la estructuras del metal constituyente. Resultados análogos se encontraron en KClO₃ y en el prototipo CrB, así como en la estructura del rutilo (TiO₂) cuyos planos (100)_{rutilo} eran iguales que los planos (100)_{hcp} de hcp-Ti. [20]. Estos aspectos serán discutidos en el Capítulo 6.

4.7. LA CONSTANCIA DE LAS DISTANCIAS M-M EN LOS ÓXIDOS

Los valores de las distancias M–M en los pocos ejemplos descritos en la sección anterior llevó a una búsqueda general para ver si esa constancia en las distancias M–M era una hecho general. La búsqueda se extendió a varias familias de minerales de Mg y también a la estructura del apatito. En ambos casos las distancias Mg–Mg y Ca–Ca coincidían con los valores de sus metales padre [21].

A su vez, los compuestos GdON, GdO, Gd₂O₃ y GdO₂, también confirman esta tendencia; todos ellos mantienen la estructura del Gd elemental. Este hecho, discutido en el Capítulo 3, parecía razonable en GdN porque un nitruro se consideraba como un compuesto intersticial. Ahora, GdO también podría incluirse en esa categoría de compuestos intersticiales. Sin embargo, al ver que la estructura fcc-Gd también se mantiene en la fase C-Gd₂O₃ o que la estructura de GdO₂ contiene fragmentos de la estructura del Gd metal, la explicación es problemática. A la luz del modelo iónico, no cabría esperar que en dichos óxidos los voluminosos átomos de O *podieran contribuir a preservar* la estructura de fcc-Gd.

El fenómeno se pudo extender a las distancias Al–Al de fcc-Al, que se mantienen también en todos los compuestos de Al [22]. El cómputo de todas las distancias Al–Al en 2000 óxidos binarios, ternarios y cuaternarios, mostró que la distribución de las distancias no es homogénea sino que tiene dos máximos a 2.86 y 3.31 Å (Figura 4.9b). El valor de 2.86 Å coincide con la distancia Al–Al en fcc-Al.

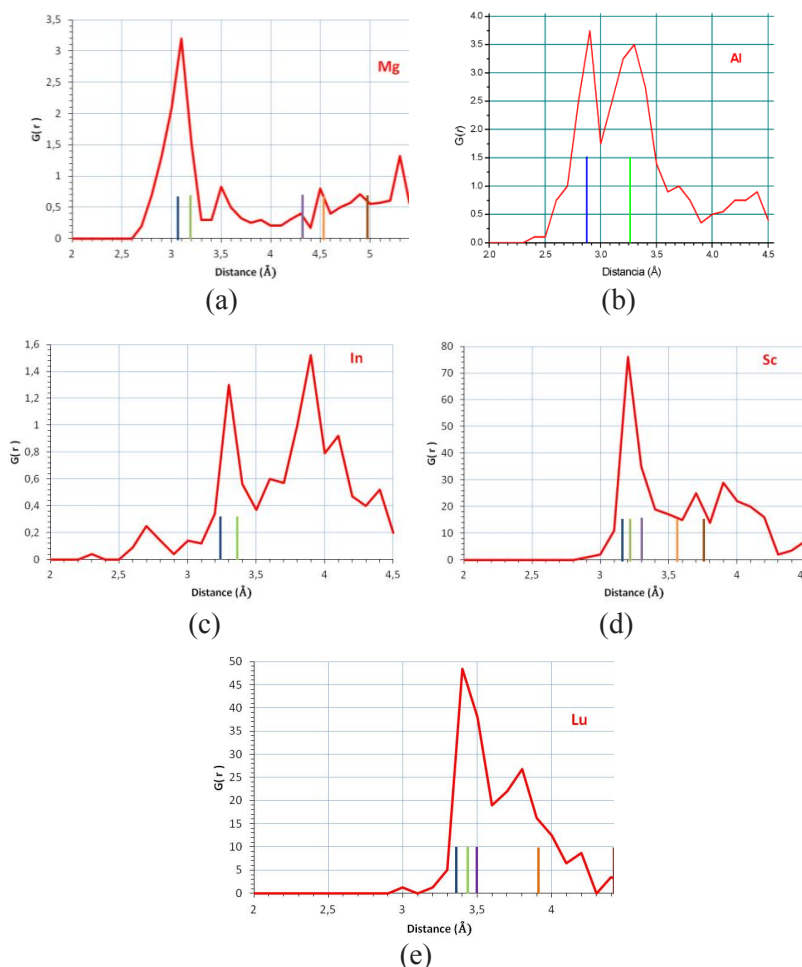


Figura 4.9. (a) Distribución de las distancias Mg-Mg computadas (a intervalos de 0.05 Å) para todas las estructuras de compuestos de Mg. La distribución muestra un máximo agudo cerca de 3.20 Å que corresponde a la distancia Mg-Mg en hcp-Mg. (b) Distribución de las distancias Al-Al en todos los óxidos de Al. El histograma está representado como una función $G(r)$ (densidad superficial) y presenta dos máximos centrados a 2.86 y 3.30 Å. El primero corresponde a óxidos en los que los átomos de Al están hexa-coordinados y coincide con las distancias Al-Al en fcc-Al. El segundo corresponde a átomos de Al coordinados tetraédricamente. (c) La distribución de las distancias In-In en óxidos de In. (d) La misma distribución para las distancias Sc-Sc en los óxidos de Sc con un solo máximo a 3.20 Å, como en fcc-Sc. (e) Distribución de las distancias Lu-Lu en los óxidos. Las distancias d (Lu-Lu) son de 3.50 Å en hcp-Lu y en bcc-Lu las distancias son de $a = 3.90$; $d = 3.38$ Å. [Figuras modificadas de los originales de Isea y Vegas (1995) [23] Isea *et al.* (1998) [24] y Vegas e Isea (1998) [25]. Con permiso de la International Union of Crystallography].

Los trabajos posteriores de Isea *et al.* [23-26] mostraron que los compuestos de Mg, Ca, Sr, B, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y y Ln tenían el mismo comportamiento. Todas las distribuciones de las distancias M–M en sus óxidos mostraban máximos centrados cerca del valor de las distancias M–M más cortas en sus respectivas estructuras elementales. Especialmente agudos son los máximos para Mg, Al, In, Sc y Lu, como muestran los histogramas de la Figura 4.9.

Estos resultados ponen de relieve un hecho inesperado: *la estructura del metal padre pervive en los compuestos*; lejos de la idea predominante que considera a las estructuras como formadas por iones rígidos individuales.

4.8. LA RELACIÓN OXIDACIÓN-PRESIÓN

Estos nuevos descubrimientos conllevan dos hechos indiscutibles: 1) en la mayoría de las estructuras, la topología de las subredes catiónicas corresponden o bien a estructuras elementales o a aleaciones sencillas y 2) la mayoría de las distancias M–M son iguales que las del propio elemento metálico. Recuérdese, sin embargo, la gran contracción sufrida por la red del Ca en la estructura de la lima (CaO).

En resumen, la inserción de oxígeno en una matriz metálica conduce en algunos casos a una contracción del volumen, mientras que en otros casos la red del metal permanece virtualmente invariante. Las razones de este comportamiento desigual, observado por OKH [8], nunca se habían tenido en cuenta. Es más, la contracción sufrida por la estructura del Ca al formar CaO resulta sorprendente porque el pensamiento predominante considera que la inclusión de aniones “supuestamente voluminosos” debería expandir la estructura del metal.

Estas aparentes contradicciones fueron explicadas por primera al introducir el concepto que relaciona la *oxidación y la presión* [27]; un concepto que surgió como consecuencia de los experimentos a altas presiones con la aleación BaSn [28]. Creemos que el camino que condujo a la elaboración de este concepto puede ser de interés para el lector y por tanto lo detallaremos a continuación.

4.8.1. BaSn y BaSnO₃

En condiciones normales de P y T, la aleación BaSn es tipo CrB (B33) (ver Figura 4.10) pero a 3.5 GPa sufre la transición B33 → (B2) (CsCl). Al igual que en CrB, en la estructura de BaSn, los átomos de Ba (esferas azules) forman bloques de prismas trigonales centrados por los átomos de Sn. Como muestra la Figura 4.10, éstos forman cadenas infinitas en zigzag (esferas grises unidas por líneas rojas).

A $P = 3.5$ GPa, BaSn sufre una contracción y se transforma en una estructura B2 que está relacionada con las perovskitas CaSnO_3 , SrSnO_3 y BaSnO_3 . Esta última es cúbica [29] y en consecuencia, la subestructura [BaSn] es también B2 (CsCl) (Figura 4.10). Por el contrario, CaSnO_3 y SrSnO_3 son distorsiones ortorrómbicas del tipo GdFeO_3 .

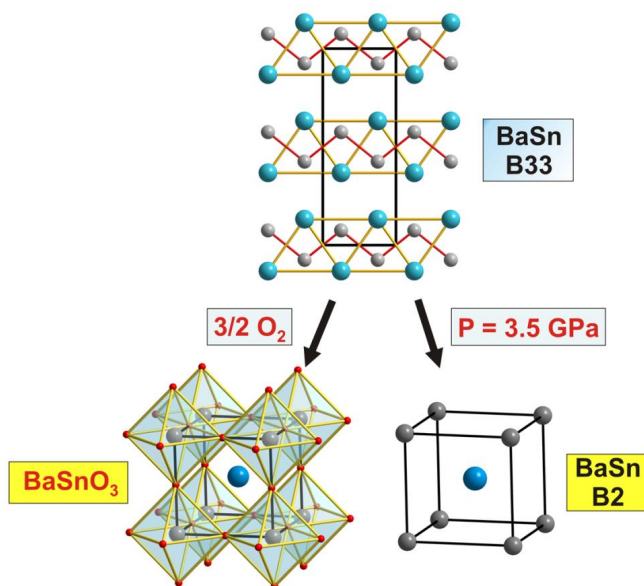


Figura 4.10. Diagrama con las transformaciones experimentadas por la aleación BaSn (B33) cuando se oxida y cuando se comprime a 3.5 GPa. En el primer caso, se obtiene la perovskita cúbica BaSnO_3 . En el segundo caso, tiene lugar la transición B33 (CrB) \rightarrow B2 (CsCl). En la perovskita, se han dibujado los octaedros O_6 alrededor de los átomos de Sn. Ba: azul, Sn: gris, O: rojo. [Reproducido de Vegas y Jenkins [46]. Con permiso de la International Union of Crystallography].

Ambos hechos están relacionados de una manera simple: *En BaSn, la estructura B2 se estabiliza, o bien al oxidar la aleación BaSn (B33) o al aplicar una presión externa.* El resultado más sorprendente es que las dimensiones de las celdillas unidad ($Pm3m$) son casi idénticas, 4.048 Å en BaSn a 4.0 GPa y 4.1085 Å en BaSnO_3 , a presión ambiente. En otras palabras, “la inclusión de tres átomos de O en la estructura (B33) de BaSn produce el mismo efecto que la aplicación de una presión de 3.5 GPa, resultando en ambos casos en la transición B33 \rightarrow CsCl (Figura 4.10). Esta afirmación llevó a postular la equivalencia entre “Oxidación y Presión” [27], un concepto crucial que merece ser explicado porque de su asimilación depende la comprensión de muchas estructuras y transiciones de fase discutidas en este texto.

4.8.2. KCl, KClO₃ y KClO₄

La descripción de estas tres estructuras es pertinente porque están ligadas a la doble transición NaCl (B1) \rightarrow TII (B33) \rightarrow CsCl (B2) sufridas por algunos compuestos binarios a presiones crecientes. De acuerdo con Léger *et al.* [30] la estructura B33 no debe considerarse como una distorsión creciente de la B1 sino como una fase intermedia en la transición B1 \rightarrow B2. Al aumentar la presión, el CN aumenta desde 6 en B1 a 7 en B33 y a 8 en B2. Como era de esperar, el análisis de las distancias M–M de la Figura 4.8 (véase Tabla 4.2), mostró que en B33 las distancias M–M eran intermedias entre las distancias de las fases fcc y bcc del Cs metálico.

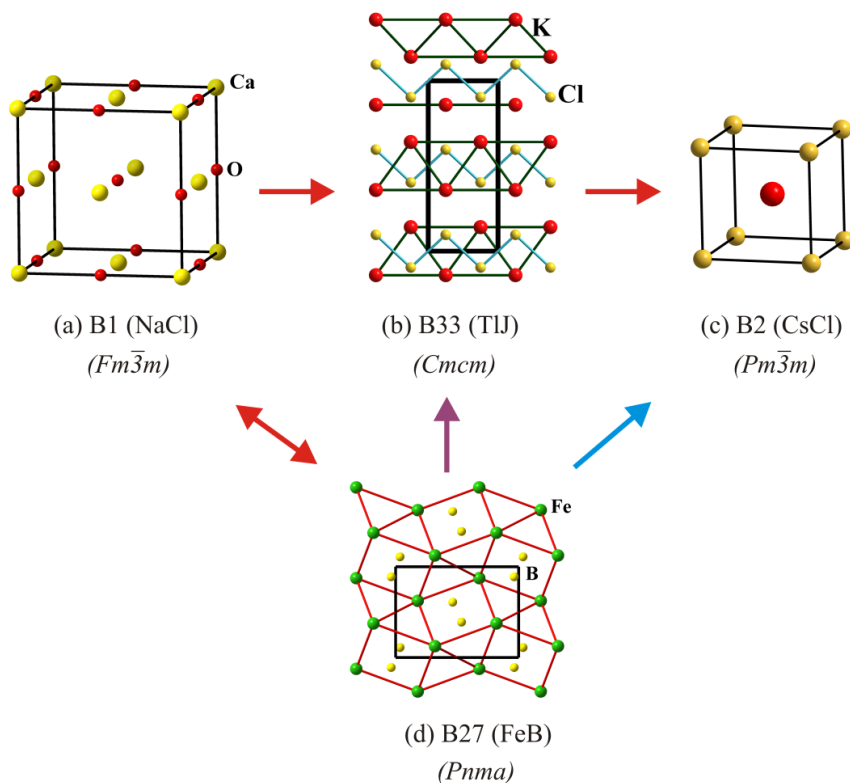


Figura 4.11. Esquema de las transiciones B1-B33-B2, experimentadas por KCl y que corresponden a las que tienen lugar en sus óxidos representados en la Figura 4.12. En KCl, K: rojo, Cl: amarillo. En FeB, Fe: verde, B: amarillo. Las flechas rojas indican transiciones experimentales. La transición B1-B27-B2 no se ha observado hasta ahora.

Las tres estructuras involucradas en la doble transición están representadas en la Figura 4.11, en la que hemos incluido la estructura B27 (tipo FeB), por su relación con la B33, como veremos en la discusión. Si comparamos las estructuras de la Figura 4.11 con la de KClO_3 en la Figura 4.8a vemos que la inserción de tres átomos de O en la estructura B1 de KCl induce el tránsito $B1 \rightarrow B33$ en la subestructura [KCl] de KClO_3 , lo que equivale a aplicar presión a B1 (ver Figura 4.11). La transición también ocurre en NaBr y NaI [30] así como en AgCl [31].

Además, el paralelismo estructural entre aleaciones y sus óxidos se constata porque la aplicación de tan sólo 1.1 GPa a KClO_3 (Figura 4.8a) provoca la transición $B33 \rightarrow B2$ en la subred [KCl] del KClO_3 – en realidad se trata de una distorsión romboédrica con $a = 4.23 \text{ \AA}$, $\alpha = 85.2^\circ$ [32] representada en la Figura 4.12c. Estos resultados nos dicen que la aplicación de una pequeña presión física logra la doble transición $B1 \rightarrow B2 \rightarrow B33$. El haluro KCl difiere de KClO_3 en que en KCl la transición $B1 \rightarrow B2$ ocurre en un solo paso (a 2.0 GPa) mientras que en KClO_3 ocurre a través del intermedio B33, como muestran las Figuras 4.11 y 4.12.

4.8.3. FeB, BaSO_4 y KClO_4

El óxido KClO_4 es isoestructural con la barita (BaSO_4). La subestructura [KCl] es tipo B27 (FeB) y ambas están representadas en la Figuras 4.12d y 4.11d, respectivamente. En la Figura 4.11d la estructura de FeB está conectada con una flecha a la B33 (CrB) porque ambas estructuras sufren la transición reversible $B27 \leftrightarrow B33$, observada en los compuestos FeB, ZrSi, ZrGe y LaSi. Sin embargo, lo importante es que a 574 K, KClO_4 se transforma en un fase cúbica ($F\bar{4}3m$) cuyo esqueleto [KCl] es del tipo NaCl (B1). Esta transición está marcada con una flecha roja en la Figura 4.12.

Podemos concluir diciendo que: *Si la oxidación de una aleación estabiliza sus estructuras de alta presión, el efecto de la presión puede ser compensado al aumentar la temperatura, lo cual produce una transición inversa que recupera así la estructura original de la aleación.* Este aserto es de la mayor importancia porque, por primera vez, nos permite explicar muchas de las transiciones que ocurren en los óxidos como si fueran genuinas transiciones de fase de sus esqueletos catiónicos, los cuales se comportan como si fueran aleaciones reales a pesar de estar inmersas en una matriz de oxígeno. Por vez primera, podemos establecer una correlación entre composición y estructura, en la cual presión y temperatura también tienen un papel decisivo [16].

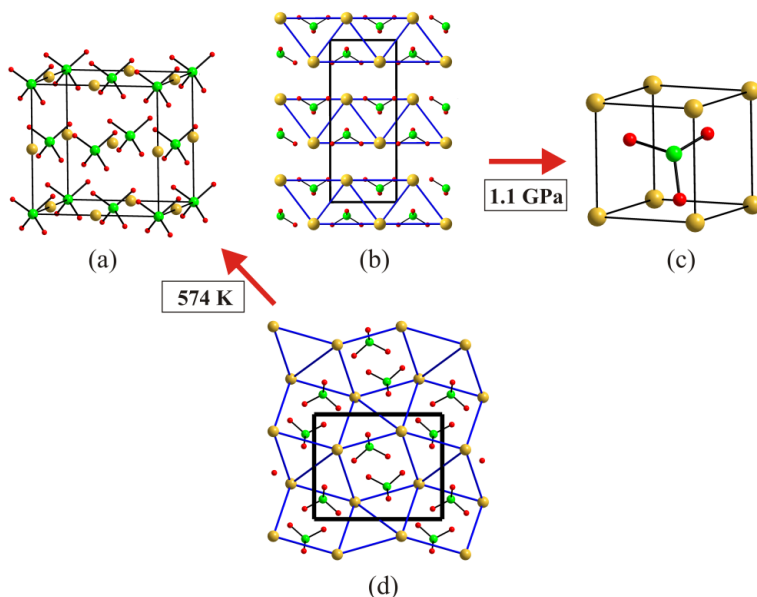


Figura 4.12. (a) La estructura B1 de HT-KClO₄ cuya subred se recupera al calentar la estructura tipo barita representada en (d). (b) Estructura de la fase HT-KClO₃ cuya subred catiónica es B33 (tipo CrB). A alta presión esta fase se transforma en una estructura pseudo-B2 representada en (c). (d) Estructura de KClO₄ en condiciones normales de P y T cuya subestructura [KCl] es B27 (tipo FeB) la cual, a 574 K vence la presión y recupera la estructura NaCl (B1) representada en (a). Las flechas rojas indican transiciones observadas experimentalmente.

La relación entre KClO₄, BaSO₄ y KClO₃ es importante porque sus esqueletos catiónicos, FeB y CrB respectivamente, son variantes de apilamiento y además, porque el propio compuesto FeB sufre la transición reversible FeB ↔ CrB (B27 ↔ B33) a alta temperatura.

4.8.4. Silicio, cuarzo y cristobalita

La oxidación del silicio elemental ($Fd\bar{3}m$) da lugar al “cuarzo” ($P3_221$). Ambas estructuras representadas en las Figuras 4.13a y 4.13b nos indican que la oxidación transforma la estructura tipo diamante del Si en otra red tetra-conectada representada en la Figura 4.13c que será discutida en profundidad en el Capítulo 8. Por analogía con el par BaSn/BaSnO₃, uno esperaría que el nuevo esqueleto del Si en el cuarzo correspondiera a alguna de las fases de alta presión del silicio. Sin embargo, dicho esqueleto (Figura 4.13d) no se ha observado hasta ahora, en el elemento, en condiciones extremas.

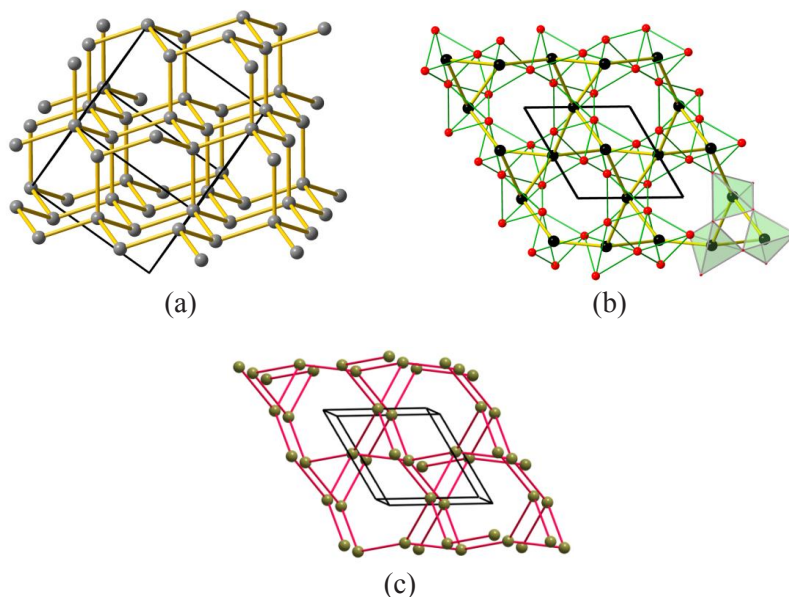


Figura 4.13. (a) Estructura tipo diamante del Si ($Fd\bar{3}m$). (b) Estructura trigonal ($P3_212$) del cuarzo (SiO_2), proyectada sobre el plano ab , que forma hélices triangulares y hexagonales. Si: gris oscuro, O: rojo. (c) El esqueleto tetra-conectado del Si en el cuarzo para resaltar las hélices.

El análisis observacional de estructuras de aleaciones reveló que el esqueleto de Si en el cuarzo era del tipo CrSi_2 , en el que Cr y Si están formando las hélices trigonales. Este esqueleto lo adoptan también algunos compuestos (II-VI) como el cinabrio (HgS) y ZnTe . El último es tipo blenda a presión atmosférica, convirtiéndose en tipo cinabrio a 8.9 GPa [33]. Los compuestos HgSe , HgTe , CdTe y HgO sufren la misma transición, de forma que la estructura del cinabrio podría derivarse de la de la blenda (ZnS) según la secuencia $\text{ZnS} \rightarrow \text{cinabrio} \rightarrow Cmc m \rightarrow \text{NaCl}$ que ha sido observada en ZnTe a presiones crecientes [33].

Cabría esperar que a alta temperatura la estructura del cuarzo compensara el efecto de la presión y la predicción se ha confirmado experimentalmente pues a 1143 K y 1743 K tiene lugar la doble transición cuarzo \rightarrow tridymita \rightarrow cristobalita. En esta última, ($P4_12_12$) [34] el Si recupera su estructura tipo diamante, en forma de distorsión tetragonal de la estructura $Fd\bar{3}m$, como veremos en el Capítulo 9.

Es importante añadir la observación de que la contracción de las estructuras metálicas es inducida no sólo por los átomos de O sino también por

otros átomos ajenos insertados en la red [35]. Así, el volumen de la celdilla de Ca_2Si ($V_{\text{celda}} = 331.22 / 2 \text{ \AA}^3 = 165.61 \text{ \AA}^3$ para 4 átomos de Ca) (Figura 4.3b) se reduce cerca de un 6% respecto a la de fcc-Ca ($V = 175.71 \text{ \AA}^3$ para $Z = 4$).

4.9. LA CONTRIBUCIÓN DE BLATOV: EL CÓDIGO TOPOS Y LA BÚSQUDA COMPUTACIONAL SISTEMÁTICA DE SIMILITUDES ESTRUCTURALES

Los trabajos de Blatov y colaboradores merecen una mención [36-40] porque han realizado una comparación sistemática de las estructuras de compuestos con aniones complejos, tales como $M_y(\text{LO}_3)_z$ y $M_y(\text{XO}_4)_z$, frente a los correspondientes compuestos binarios $M_y[\text{L}]_z$ y $M_y[\text{X}]_z$, por medio del modelo topológico de redes [41, 42] que considera la estructura como una *red puntual subyacente* cuyos nodos son los centros de masa de la unidades estructurales y las aristas son las líneas que conectan los puntos.

Los algoritmos estrictos y adecuados y un nuevo código (ToposPro, <http://topospro.com>) [39] les han permitido detectar la topología de una red dada y compararla con las redes formadas por otras estructuras. Una de las ventajas de los métodos topológicos, y especialmente de ToposPro, es su capacidad para encontrar relaciones entre estructuras geoméricamente distorsionadas (Figura 4.14).

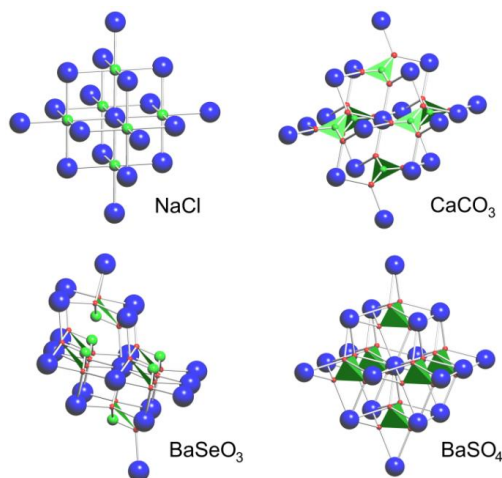


Figura 4.14. La estructura tipo NaCl ($Fm\bar{3}m$) y las de óxidos relacionados: CaCO_3 (calcita), MBO_3 y MNO_3 ($R\bar{3}c$); BaSeO_3 y los compuestos isoestructurales PbSO_3 , MSeO_3 , KClO_3 ($P2_1/m$); HT- BaSO_4 y los isoestructurales MSO_4 , MClO_4 ($F\bar{4}3m$) obtenidos con Topospro [40] [Figura modificada de Blatov (2011) [38] Cortesía del autor].

Se analizaron 569 sales simples [38] que contienen aniones triangulares, piramidales o tetraédricos, tales como $M_y(LO_3)_z$ ($L = B, C, N, S, Se, Te, Cl, Br, I$) y $M_y(XO_4)_z$ ($X=Si, Ge, P, As, S, Se, Cl, Br, I$) que fueron representados como redes quasi-binarias $M_y[L]_z$ o $M_y[X]_z$ respectivamente. El resultado fue que cerca del 75% de las subestructuras catiónicas eran topológicamente equivalentes a compuestos binarios simples, tales como NaCl, NiAs, FeB, o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, como muestra la Figura 4.14. Este análisis facilita la búsqueda de relaciones estructurales entre las subestructuras catiónicas de los óxidos y las de las aleaciones, como habían sido obtenidas previamente, mediante observación visual [8, 43-45] (véase Tabla 4.1).

Blatov también ha analizado los ordenamientos catiónicos basándose en el modelo denominado ‘*packing nets*’ [38]. En este caso, no se consideraron los átomos de O y la conectividad entre cationes se estableció por medio de la partición de Voronoi. La regularidad de las subredes catiónicas se estimó por medio del parámetro $\langle G_3 \rangle$, que es una función de Z (el número de cationes en la unidad asimétrica), $V_{VP(i)}$ (el volumen del poliedro de Voronoi-Dirichlet para el catión i) y R (la distancia del catión al centro de su poliedro de Voronoi).

Este estudio ha revelado que la mayor regularidad de los empaquetamientos se obtiene teniendo en cuenta el conjunto de los cationes $M + L(X)$. El empaquetamiento más frecuente es el bcc y en menor medida el fcc. Estos resultados refuerzan la idea del papel principal desempeñado por los cationes al determinar las estructuras.

4.10. CONCLUSIONES FINALES

En este capítulo hemos descrito los esfuerzos realizados por varios autores con el fin de encontrar modelos alternativos que pudieran sortear los fallos del modelo iónico y comprender mejor las estructuras de los sólidos inorgánicos. Nuestra conclusión es que las estructuras están gobernadas por los cationes que *adoptan estructuras de elementos o de aleaciones sencillas*.

A una escala inferior, las distancias M–M en los óxidos reproducen los valores de esas mismas distancias en el metal padre, lo cual prueba que las redes metálicas no tienen que disgregarse en átomos cuando forman un compuesto: una premisa opuesta a la contemplada por el modelo iónico.

Finalmente, el descubrimiento de la relación oxidación-presión [27] emerge como una nueva herramienta que permitirá racionalizar las relaciones estructurales descubiertas por OKH [8]. En este nuevo escenario, todo lo que necesitamos es extender el concepto Zintl-Klemm a las subestructuras catiónicas.

nicas de los óxidos. Con todos estos conceptos en mente, tanto las estructuras como sus transiciones de fase, se encontrarán sobre una base común.

RESUMEN

En este capítulo damos cuenta de los esfuerzos de distintos autores para encontrar modelos que pudieran soslayar los fallos del modelo iónico para describir y comprender los sólidos inorgánicos. La conclusión es que las estructuras están gobernadas por los cationes que, en los óxidos *adoptan la estructura de elementos o de aleaciones sencillas*. A un nivel inferior, las distancias M-M reproducen los valores de las mismas distancias en el metal padre, probando así que las redes metálicas no tienen que romperse en átomos cuando forman un compuesto: *una premisa no considerada por el modelo iónico*. El descubrimiento de la *relación oxidación-presión* aparece como una nueva herramienta que nos permita racionalizar las relaciones estructurales entre subestructuras catiónicas y aleaciones. En este nuevo contexto, solo nos queda aplicar una extensión del concepto de Zintl-Klemm a las subestructuras catiónicas de los óxidos. Con todas estas herramientas en mente, las estructuras, y sus transiciones de fase, encuentran una base común.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Adams D.M. (1974) *Inorganic Solids*. John Wiley: London.
- [2] Huheey J.E. (1975) *Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity*. Harper and Row: London. pp. 90.
- [3] Hyde B.G. (1986) Inorganic and Mineral Structures reconsidered. *J. Proc. Roy. Soc. New South Wales* **119**, 153-164.
- [4] Slater J.C. (1964) Atomic Radii in Crystals. *J. Chem. Phys.* **41**, 3199-3204. <https://doi.org/10.1063/1.1725697>
- [5] Janoschek R. (1992) Sind die Lehrbuch Anionen O^{2-} , CO_3^{2-} and SO_4^{2-} Fiktionen? *Z. anorg. allg. Chem.* **616**, 101-104. <https://doi.org/10.1002/zaac.19926161016>
- [6] Wondratschek H., Merker L. and Schubert K. (1964) Beziehungen zwischen der Apatit-Struktur und der Struktur der Verbindungen vom Mn_5Si_3 (D88)-Typ. *Z. Kristallogr.* **120**, 393-395. Erratum correction: *ibid* **120**, 478.
- [7] Lebedev V.I. (1972) Foundations of new crystal chemistry. *Internat. Geol. Rev.* **14**, 543-547. <https://doi.org/10.1080/00206817209475733>

- [8] O’Keeffe M. and Hyde B.G. (1985) An alternative approach to non-molecular crystal structures with emphasis on the arrangements of cations. *Struct. Bond.* **61**, 77-144. <https://doi.org/10.1007/BFb0111193>
- [9] Borisov S.V. (1986) Cation sublattices in inorganic compounds. *J. Struct. Chem.* **27**, 486-488. <https://doi.org/10.1007/BF00751836>
- [10] Borisov S.V. (1992) Crystalline State. *J. Struct. Chem.* **33**, 871-877. <https://doi.org/10.1007/BF00745609>
- [11] White T.J. and Hyde B.G. (1982). Electron microscope study of the humite minerals: I. Mg-Rich specimens. *Phys. Chem. Miner.* **8**, 55-63. <https://doi.org/10.1007/BF00309014>
- [12] White T. J. and Hyde B.G. (1983) A description of the leucophoenicite family of structures and its relation to the humite family. *Acta Cryst. B* **39**, 10-17. <https://doi.org/10.1107/S0108768183001950>
- [13] Bent H.A. (1966) Isoelectronic Systems. *J. Chem. Educ.* **43**, 170-186. <https://doi.org/10.1021/ed043p170>
- [14] Bent H.A. (1968) Structural chemistry of donor-acceptor interactions. *Chem. Rev.*, **68**, 587-648. <https://doi.org/10.1021/cr60255a003>
- [15] Parfitt D.C., Keen D.A., Hull S., Crichton W.A., Mezouar M., Wilson M. and Madden P.A. (2005) High-pressure forms of lithium sulphate: Structural determination and computer simulation. *Phys. Rev. B* **72**, 054121(7). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.054121>
- [16] Vegas A. and García-Baonza V. (2007) Pseudoatoms and Preferred Skeletons in Crystals. *Acta Cryst. B* **63**, 339-345. <https://doi.org/10.1107/S0108768107019167>
- [17] Vegas A. (2011a) FeLi[PO₄]: Dissection of a Crystal Structure; The Parts and the Whole. *Struct. Bond.* **138**, 67-91. https://doi.org/10.1007/430_2010_35
- [18] Baur W.H. (2014) One hundred years of inorganic crystal chemistry – a personal view. *Crystallogr. Rev.* **20**, 64-116. <https://doi.org/10.1080/0889311X.2013.879648>
- [19] Emiraliev A., Kocharov A.G., Bakradze R.V., Karimov U. and Ahmetzhanov Z.I. (1976) The neutron diffraction redefinition of the coordinates of the atoms of oxygen in yttrio-aluminium garnet. *Kristallografiya* **21**, 211-213.
- [20] Vegas A., Romero A. and Martínez-Ripoll M. (1990) Recognizing Fragments of the Metal Structure in Metal Compounds. *J. Solid State Chem.* **88**, 594-596. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90261-U](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90261-U)

- [21] Vegas A., Romero A. and Martínez-Ripoll M. (1991) A new Approach to Describing non-molecular Crystal Structures. *Acta Cryst. B* **47**, 17-23. <https://doi.org/10.1107/S010876819001062X>
- [22] Vegas A. and Isea R. (1997) The Cation Array of the Oxyhydroxides of Trivalent Metals. *J. Solid State Chem.* **131**, 358-362. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7395>
- [23] Isea R. and Vegas A. (1995) Distribution des distances Me-Me (Me=Mg, Ca, Sr) dans leurs composés. Distribution of the Me-Me distances (Me=Mg, Ca, Sr) in their compounds *C.R. Acad. Sci. Série II*, **320**, 397-402.
- [24] Isea R., Vegas A. and Ramos-Gallardo A. (1998a) Distribution of the *M-M* Distances in the Oxides of the Group 13 Elements and their Spinel and Delafossites. *Acta Cryst. B* **54**, 35-40. <https://doi.org/10.1107/S0108768197012068>
- [25] Vegas A. and Isea R. (1998) Distribution of the *M-M* Distances in the Rare Earth Oxides. *Acta Cryst. B* **54**, 732-740. <https://doi.org/10.1107/S0108768198003759>
- [26] Isea L.R. (1996) Ph.D. Thesis, Universidad Complutense. Madrid.
- [27] Martínez-Cruz L.A., Ramos-Gallardo A. and Vegas A. (1994) *MSn* and *MSnO₃* (*M* = Ca, Sr, Ba): New Examples of Oxygen-Stuffed Alloys. *J. Solid State Chem.* **88**, 594-596. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1186>
- [28] Beck H.P. and Lederer G. (1993) Thermische Dilatation und Hochdruckverhalten der Zintl-Phasen CaSn und BaSn. *Z. anorg. allg. Chem.* **619**, 897-890. <https://doi.org/10.1002/zaac.19936190516>
- [29] Megaw H.D. (1946) Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *Proc. Phys. Soc. London* **58**, 133-152. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/58/2/301>
- [30] Léger J.M., Haines J., Danneels C. and de Oliveira L.S. (1998) The TII-type structure of the high-pressure phase of NaBr and NaI; pressure-volume behaviour to 40 GPa. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 4201-4210. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/19/008>
- [31] Hull S. and Keen D.A. (1999) Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI. *Phys. Rev. B* **59**, 750-761. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.750>
- [32] Pistorius C.W.F.T. (1972) Lattice Constants of the High-Pressure Phase KClO₃-II *J. Chem. Phys.* **56**, 6263-6264. <https://doi.org/10.1063/1.1677187>

- [33] McMahon M.I., Nelmes R.J., Wright N.G. and Allan D. R. (1994) Crystal-structure studies of III-V and group IV semiconductors using angle-dispersive Diffraction techniques with an image-plate detector. *AIP Conference Proceedings* **309**, 629-636. <https://doi.org/10.1063/1.46412>
- [34] Dollase W.A. (1965) Reinvestigation of the structure of low cristobalite. *Z. Kristallogr.* **121**, 369-377. <https://doi.org/10.1524/zkri.1965.121.5.369>
- [35] Batsanov S.S. and Batsanov A.S. (2012) *Introduction to Structural Chemistry*, Springer Science+Business Media: Dordrecht.
- [36] Ilyushin G.D., Blatov V.A. and Zakutkin Yu.A. (2004) Orthotetrahedral crystal structures $M_y(TO_4)_z$ (T = Si, Ge, P, As, S, Se, Cl, Br, I): geometrical-topological analysis, quasi-binary representation, and comparison with the A_yX_z compounds by the method of coordination sequences *Z. Kristallogr.* **219**, 468-478. <https://doi.org/10.1524/zkri.219.8.468.38331>
- [37] Blatov V.A. and Peskov M.V. (2006) A comparative crystal-chemical analysis of binary compounds and simple anhydrous salts containing pyramidal anions LO_3 (L = S, Se, Te, Cl, Br, I). *Acta Cryst. B* **62**, 457-466. <https://doi.org/10.1107/S0108768106011207>
- [38] Blatov V.A. (2011) Crystal structures of inorganic oxoacid salts perceived as cation arrays: a periodic-graph approach. *Struct. Bond.* **138**, 31-66. https://doi.org/10.1007/430_2010_34
- [39] Blatov V.A., Shevchenko A.P., and Proserpio D.M. (2014). Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth & Design* **14**, 3576-3586. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
- [40] Blatov V.A. and Proserpio D.M. (2011) Periodic-graph approaches in crystal structure prediction. Ch. 1 in *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*, ed. A. R. Oganov, Wiley-VCH: Weinheim.
- [41] Wells A.F. (1977) *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*. New York.
- [42] Delgado-Friedrichs O., Foster M.D., O'Keeffe M., Proserpio D.M., Treacy M.M.J. and Yaghi O.M. (2005) What do we know about three-periodic nets? *J. Solid State Chem.* **178**, 2533-2554. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.06.037>
- [43] Vegas A. (2000) Cations in Inorganic Solids. *Crystallogr. Rev.* **7**, 189-283. <https://doi.org/10.1080/08893110008044245>
- [44] Vegas A. and Jansen M. (2002) Structural relationships between cations and alloys; An equivalence between oxidation and pressure. *Acta Cryst. B* **58**, 38-51. <https://doi.org/10.1107/S0108768101019310>

- [45] Vegas A. (2011b) Concurrent Pathways in the Phase Transitions of Alloys and Oxides: Towards a Unified Vision of Inorganic Solids. *Struct. Bond.* **138**, 133-198. https://doi.org/10.1007/430_2010_38
- [46] Vegas A. and Jenkins H.D.B. (2017) A review of the oxidation-pressure concept (OPC) and extended Zintl-Klemm concept (EZKC), and the emergence of the high-pressure Ni₂In-type phase of lithium sulfide (Li₂S) rationalized by reference to a newly defined Stability enhancement ratio (*S*). *Acta Cryst. B* **73**, 1043-1050. <https://doi.org/10.1107/S2052520617011131>

5

CAPÍTULO 5. **El concepto de Zintl-Klemm**

5.1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de nuevos modelos de análisis estructural, llegamos a un concepto de particular interés: El concepto de Zintl¹. A pesar de haber sido formulado hace muchas décadas (1939), continúa siendo una fuente de luz cuando se aplica a compuestos diferentes a aquellos para los que fue concebido. Fue formulado para interpretar las estructuras de las fases de Zintl pero, sin embargo, es de gran ayuda para explicar hechos estructurales no percibidos hasta ahora, profundizando al mismo tiempo en la comprensión de otros hechos ya observados, como los descritos en el Capítulo 4.

Zintl & Dullenkopf sintetizaron el primer compuesto de esta familia (NaTl) en la temprana fecha de 1932 [1]. Las fases de Zintl están formadas por la combinación de elementos dadores de electrones (metales alcalinos y alcalinotérreos), denominados como (*A*), con elementos electronegativos del Bloque *p* a los que llamaremos (*X*).

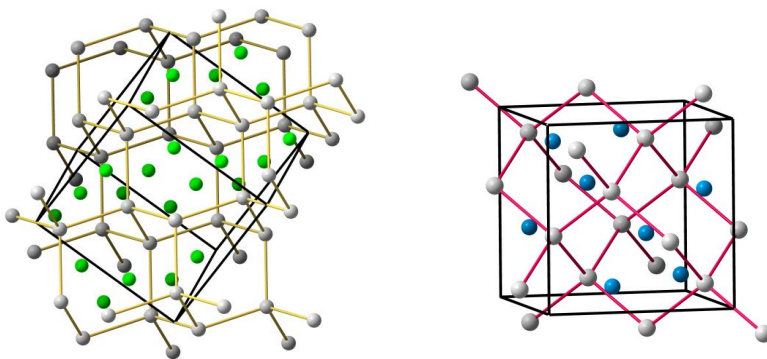


Figura 5.1. Dos vistas de la estructura del NaTl ($Fd\bar{3}m$) mostrando el esqueleto tipo diamante de los átomos de Tl. Tl: gris; Na: verde/azul.

En el artículo de 1932 se publicó la síntesis y estructura cristalina del compuesto binario NaTl representado en la Figura 5.1. NaTl presentaba un

¹ Eduard Zintl (* 21.01.1898, Weiden/Oberpfalz, Alemania; † 17.01.1941, II Guerra Mundial). En su obituario, F. Laves propuso denominar Fases de Zintl a los compuestos descritos por él. El 21.01.1941, se le honró dando su nombre al Institut für anorganische und physikalische Chemie de la THD donde había desarrollado sus trabajos. [R. Kniep en "Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions". S.M. Kauzlarich (ed), pp. xvii-xxx. VCH: Weinheim (1996).

hecho singular que posteriormente resultó ser una característica de todos esos compuestos, de fórmula general (A_aX_x) , denominados “*Fases de Zintl*”. Su peculiaridad residía en que los átomos de Tl, un elemento del Grupo 13, formaba una red tipo diamante característica de los tetreles (C, Si, Ge y Sn). Zintl interpretó el esqueleto como una verdadera red tipo diamante formada por enlaces covalentes dirigidos de $(2c, 2e)$ entre los átomos de Tl.

Puesto que dicha red la forman los elementos del Grupo 14, los átomos de Tl (Grupo 13) necesitarían un electrón adicional para satisfacer las reglas del enlace de valencia (**VB**) y ese cuarto electrón lo proporcionarían los átomos dadores de Na. Así, el compuesto podría formularse como $[\text{Na}^+]_n[\text{Tl}^-]_n$. Sin embargo, a diferencia de los compuestos iónicos convencionales (Na^+Cl^-) en los que los aniones poseen un carácter monoatómico, en la fases de Zintl, los aniones forman una red 3D extendida que se conoce como “*polianión de Zintl*”.

Así pues, en las fases de Zintl coexisten dos tipos de enlace. Por un lado, se admite una interacción $A-X$ predominantemente iónica. Por otro lado, se forman enlaces covalentes dirigidos $X-X$ que dan lugar a polianiones $[X_y]^{n-}$. En NaTl el polianión es el esqueleto tipo diamante $[\text{Tl}]_n$ [2]. En resumen, un elemento del Grupo 13 ha transformado su estructura en otra del Grupo 14 por la transferencia de un solo electrón por átomo.

R. Hoffmann (1989) [3] en su libro “*Solids and Surfaces: A Chemist’s View of Bonding in Extended Structures*” New York: Wiley, (1989), definió el concepto de Zintl como “...*the most important simple theoretical concept in solid state chemistry of the 20th century*”. En los próximos capítulos veremos que este concepto sencillo e intuitivo puede explicar muchas de las estructuras inorgánicas.

Puesto que las estructuras de polianiones de Zintl corresponden (o están relacionadas con las estructuras de elementos isoelectrónicos de los grupos principales), se puede afirmar que dichos átomos se comportan como *pseudo-elementos*. Por ello, se propuso el nombre de *pseudo-átomo* para denominar a los polianiones cargados X^{n-} [4]. El texto traducido, dice así: “... *En la idea de Zintl, los átomos con carga formal negativa, que poseen el mismo número de electrones que átomos neutros de elementos de los Grupos siguientes, forman polianiones con estructuras similares a estos últimos elementos*”.

La combinación del concepto original de Zintl con la descripción del pseudo-átomo de Klemm se conoce también como “*el concepto de Zintl-Klemm-Busmann*” y el pseudo-átomo se expresa con el símbolo del elemen-

to precedido de la letra griega Ψ . Así, en NaTl, diremos que el átomo de Tl (Grupo 13), cargado formalmente como Tl^- equivaldría a un Ψ -Pb (Grupo 14). Sus 4 electrones en la capa de valencia, darían lugar a una estructura tetra-conectada como en los tetreles C, Si, Ge y Sn. De ahora en adelante usaremos las siglas ZKC para denominar dicho concepto.

5.2. ¿QUÉ SON LAS FASES DE ZINTL?

Tras esta breve descripción histórica, el conocimiento acumulado en los últimos 60 años, permite acotar su definición basándonos en sus características estructurales y electrónicas y en sus propiedades físicas. Así, los criterios que definen las fases de Zintl [5, 6] pueden resumirse así:

- 1) Existe una relación bien definida entre su estructura química y su esqueleto. La mayoría de las fases de Zintl obedecen a la fórmula A_aX_x en donde A es el metal dador y X es el elemento electronegativo. Los átomos X forman esqueletos con enlaces dirigidos $X-X$ de $(2c, 2e)$. Puesto que ambos componentes, A y X deben satisfacer la regla del octete, los esqueletos de los átomos X pueden verse como una nueva formulación de la regla de Pearson $(8-N)$ [7].
- 2) Las fases de Zintl son semiconductores o, al menos, su conductividad aumenta con la temperatura. La diferencia de energía entre bandas ocupadas y vacías está alrededor de 2.0 eV.
- 3) La mayoría son diamagnéticas aunque no deberían mostrar paramagnetismo de Pauli (independiente de T) como ocurre en los metales normales.

De las tres características, la más relevante para el propósito de este libro es la primera condición que relaciona las estructuras electrónica y química. Así, en NaTl, todos los electrones de valencia (de Na y de Tl) se acumulan en el átomo X , de tal forma que todos los electrones participan en los enlaces $X-X$, cumpliendo la regla $(8-N)$. En otras palabras, los átomos X tratan de satisfacer su valencia generando enlaces covalentes de acuerdo con la regla del octete de Lewis.

La consideración de los cationes como meros elementos dadores puede ser una simplificación que dificulte la aplicabilidad del ZKC. Como ejemplo podemos citar las estructuras de LiTl, NaTl y KTl [8]. Su comparación muestra que mientras en NaTl, el anión Tl^- actúa como un pseudo-átomo del Grupo 14, ese modelo no es tan evidente para LiTl [9] o para KTl [10] cuyas subredes de Tl difieren de las de los tetreles.

Así, LiTl es tipo CsCl, con estructura más propia de compuestos iónicos o de metales, mientras que en KTl, los átomos de Tl forman octaedros discretos $[Tl_6]^{6-}$ en los cuales, los átomos de Tl mantienen la tetra-conectividad. Los polianiones $[Tl_6]^{6-}$ son análogos a las moléculas de Si_6 , detectadas en fase gaseosa [11, 12] y cuya estabilidad la avalan cálculos mecánico-cuánticos. A diferencia de LiTl, los análogos NaTl y KTl parecen seguir el ZKC si bien los átomos de Na y K ejercen diferente influencia en la configuración de los polianiones: una red tipo diamante en NaTl; octaedros $[Tl_6]^{6-}$ en KTl. Estas diferencias sutiles no han podido ser explicadas hasta ahora.

La falta de concordancia estructural entre polianiones de Zintl y las estructuras elementales es más general. Por ello, Schäfer *et al.* [13] propusieron una redefinición del concepto de Zintl que no se limitara a la formación de esqueletos elementales conocidos sino que se *extendiera a esqueletos que se ajusten al número de enlaces predichos por la regla (8-N)*. Esta modificación se justifica porque algunas fases de elementos, desconocidas entonces, han sido aisladas posteriormente bajo condiciones extremas, como veremos en los Capítulos 8 y 9. Recordemos las moléculas de Si_6 mencionadas anteriormente.

Esquema 1. Representación parcial de la tabla periódica de elementos que muestra la frontera de Zintl (línea gruesa) que separa los Grupos 13 y 14.

11	12	13	14	15	16
		<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>
		Al	Si	P	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Un aspecto importante es conocer los elementos capaces de formar fases de Zintl. El Esquema 1 muestra una parte de la Tabla Periódica en la que se ha señalado *la frontera de Zintl*. Esta línea separa los meta-metales (Grupo 13) de los semimetales y semiconductores (átomos *X*) que son los componentes habituales de las fases de Zintl (Grupos 14-16). Sin embargo, algunos elementos a la izquierda de esta línea, como por ejemplo, Cd, Ag, Al o In, también son capaces de formar dichos polianiones [14, 15].

5.3. DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE ALGUNAS FASES DE ZINTL

Para ilustrar el ZKC vamos a describir a continuación las estructuras de algunas fases sencillas, tales como: SrAl_2 , CaIn_2 , NaSi , SrSi_2 , NaP , AgP_2 y CaAs , que nos permitirán ver las sucesivas transformaciones estructurales de los elementos X en función de los electrones donados por los átomos A .

5.3.1. SrAl_2 y CaIn_2

Ambos compuestos están constituidos por un átomo alcalinotérreo y dos átomos del Grupo 13 (Al e In, respectivamente). Son dos ejemplos de fases de Zintl formadas por elementos a la izquierda de la frontera de Zintl. La estructura de SrAl_2 (Figura 5.2a) posee un esqueleto de Al tetra-conectado formando un polianión de Zintl $[\text{Al}^-]_n$ constituido por anillos cuadrados, hexagonales y octogonales.

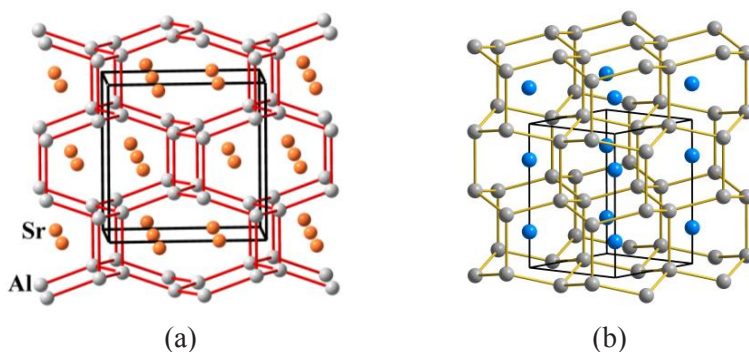


Figura 5.2. (a) Perspectiva de la estructura de SrAl_2 . Sr: ocre, Al: gris. Los átomos de Al forman una estructura 3D tetra-conectada cuyos átomos de Al^- se comportan como Ψ -Si. [Figura reproducida de Vegas y García-Baonza [16] Con permiso de la International Union of Crystallography]. (b) La estructura de CaIn_2 en la que los aniones $[\text{In}^-]_n \equiv \Psi$ -Sn (esferas grises) forman un esqueleto tetra-conectado del tipo londsdaleita. Ca: azul, In: gris.

La estructura se puede racionalizar por la transferencia de los 2 electrones de valencia del Sr a los dos átomos de Al, convirtiéndolos electrónicamente en Ψ -Si ($\text{Al}^- \equiv \Psi$ -Si) que forman un esqueleto tetra-conectado característico de los tetreles.

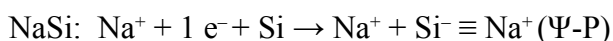
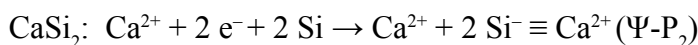
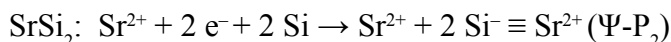
En CaIn_2 (Figura 5.2b), la transferencia de los dos electrones del Ca a los 2 átomos de In, produce la transformación de los átomos de In en Ψ -Sn que adop-

ta la estructura tetra-conectada del diamante hexagonal C (lonsdaleita) (Figura 8.1c) en lugar de la estructura tipo diamante propia del Sn gris (Figura 8.6a).

La estabilidad del esqueleto de Al en SrAl_2 ha sido motivo de discusión. Según Miller *et al.* [8] SrAl_2 , isoestructural con EuGa_2 , posee un esqueleto de Al(Ga) con 8 electrones de valencia y, por ello, ambos compuestos satisfacen el ZKC. Sin embargo los anillos cuadrados en el polianión $[\text{Al}]_n$ violarían conceptos derivados del método de momentos [17] que predice la formación de esqueletos con anillos de 6 miembros como los formados en CaIn_2 (Figura 5.2b) [18]. Por el contrario, cálculos de la ELF en la fase de Zintl CaAl_2Si_2 muestran la covalencia en los cuadrados análogos de Al_2Si_2 [19]. También se ha sugerido que las posiciones de los átomos dadores (cationes formales) puedan jugar un papel importante en la estabilización de estos esqueletos [19]. Al margen de estas discrepancias, las dos estructuras ponen de manifiesto que la *tetra-conectividad* está determinada por los 4 electrones de valencia sobre cada átomo de los polianiones de Zintl.

5.3.2. SrSi_2 , CaSi_2 y NaSi

Si en los compuestos de Al, los átomos de Al se convierten en Ψ -Si, en los compuestos de Si que veremos a continuación, los átomos de Si se convierten en Ψ -P, de acuerdo con la siguiente transferencia de electrones:



La estructura de SrSi_2 ($P4_32_12$) (Figura 5.3a) guarda relación con la de SrAl_2 (Figura 5.2a). En proyección, ambas estructuras muestran canales cuadrados y octogonales. Sin embargo, en perspectiva (Figura 5.3a), las estructuras difieren pues los átomos de Si tri-conectados (Ψ -P) forman un esqueleto 3D de hélices cuadradas paralelas al eje *c*. Esas hélices se conectan entre sí dando lugar a una red tri-conectada propia de los penteles (Grupo 15) de acuerdo con la regla (8-N).

La estructura de CaSi_2 está representada en la Figura 5.3b. Al igual que en SrSi_2 , los átomos de Ca transfieren sus dos electrones de valencia a los dos átomos de Si, transformándolos en Ψ -P. En este caso, los átomos de Ψ -P adoptan la estructura laminar del As, también formada por el P bajo presión, como veremos en los Capítulos 8 y 9.

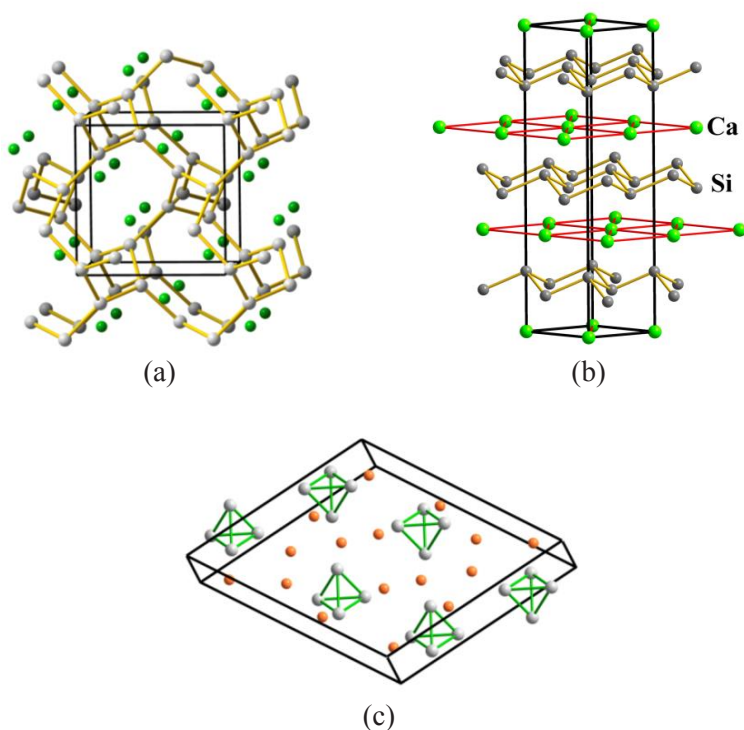


Figura 5.3. (a) Esqueleto de los átomos de Si tri-conectados (Ψ -P) en SrSi_2 . La transferencia de $2e^-$ de $\text{Sr} \rightarrow 2 \text{Si}$ convierte a éstos en un polianión equivalente a los del Grupo 15, $[\text{Si}^-] \equiv \Psi\text{-P}$. Sr: verde, Si: gris. (b) Estructura de CaSi_2 formada por capas de $\Psi\text{-P}$ que adoptan la estructura laminar del As cuyas capas están intercaladas con capas 3^6 de átomos de Ca. (c) Proyección próxima al eje b de la estructura de NaSi . La transferencia de $1e^-$ de $\text{Na} \rightarrow \text{Si}$, convierte a éstos en $\Psi\text{-P}$, adoptando la forma de moléculas de $[\text{Si}_4]^{4+} \equiv \Psi\text{-P}_4$. Na: ocre, Si: gris. [Figura (a) reproducida de Santamaría-Pérez & Vegas [20]. Con permiso de la International Union of Crystallography].

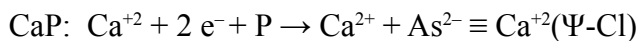
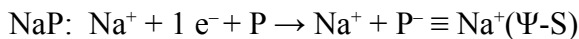
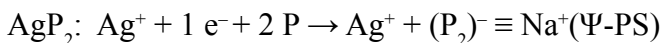
En NaSi ($C2/c$), el silicio tiene un comportamiento semejante. Cada átomo de Na transfiere su electrón de valencia a un átomo de Si convirtiendo $\text{Si} \rightarrow \Psi\text{-P}$. Aquí, los aniones de Si^- (con 5 electrones en la capa de valencia) forman tetraedros $[\text{Si}_4]^{4+}$, equivalentes a moléculas de P_4 (Figura 5.3c)

Los compuestos NaSi y SrSi_2 se discutirán también en los Capítulos 9 y 12 (véanse Figuras 9.11b y 12.18b). La estructura de SrSi_2 mostrará su semejanza con la fase de alta presión y alta temperatura del nitrógeno [21] y representa un claro ejemplo de la idoneidad de la extensión del concepto de Zintl a esqueletos que satisfacen la conectividad aunque no correspondan a ninguna estructura elemental conocida. También en estos dos compuestos,

la transferencia electrónica convierte a los átomos de Si en Ψ -P y forma los esqueletos de HP/HT- N_2 y P_4 , respectivamente. Hay que subrayar que cuando se resolvió la estructura de $SrSi_2$ [22], los autores no pudieron asignarla a la todavía desconocida fase condensada de N_2 [21]. La propuesta de Schäfer [13] fue más que acertada.

5.3.3. NaP, AgP_2 y CaAs

Los tres próximos ejemplos muestran la fortaleza del concepto de Zintl. Los compuestos NaP, AgP_2 y CaAs, representados en la Figura 5.5, contienen elementos del Grupo 15 que son transformados por los átomos dadores de acuerdo con el siguiente esquema de transferencia electrónica:



La estructura de AgP_2 ($P2_1/c$) [22] está representada, en proyección y en perspectiva, en las Figuras 5.4c y 5.4d. En esta ocasión, cada átomo de Ag dona un electrón que transforma uno de los 2 átomos de $P \rightarrow \Psi-S$; el otro átomo de P permanece inalterado. El polianión de Zintl puede formularse como $[P_2]^- \equiv \Psi-PS$ y está formado por hileras de hélices de $\Psi-S$. Dentro de las hélices los átomos están bi-conectados pero las hélices se conectan entre sí mediante los átomos inalterados de P que permanecen tri-conectados como corresponde a los penteles.

En NaP ($P2_12_12_1$) [24], la transferencia de $1 e^-$ de los átomos de Na a los de P (Grupo 15) convierte a éstos en $\Psi-S$ (Grupo 16) ($[P^-]_n \equiv \Psi-S_n$) en la forma de hélices cuadradas en las que los átomos de $\Psi-S$ están biconectados, de acuerdo con la regla (8-N). La estructura, representada en la Figura 5.4e muestra las hélices que son similares a las del azufre elemental que veremos en el Capítulo 8.

Resulta interesante ver cómo la estructura de AgP_2 se puede derivar de la de $SrSi_2$ (Figura 5.3a) si admitimos que el esqueleto de Si recibe un electrón adicional. Esta transferencia rompería la mitad de los enlaces entre hélices dando lugar a la estructura representada en las Figuras 5.4b que consiste en cadenas de hélices cuadradas conectadas de forma similar a las de AgP_2 , representadas en las Figuras 5.4c y 5.4d. La separación completa de las hélices de $\Psi-S$ tiene lugar en NaP (Figura 5.4e). Por tanto, el esqueleto de AgP_2 hay que considerarlo como un paso intermedio entre $SrSi_2$ y NaP. Compárense las Figuras 5.3a, b y 5.4a, b y e.

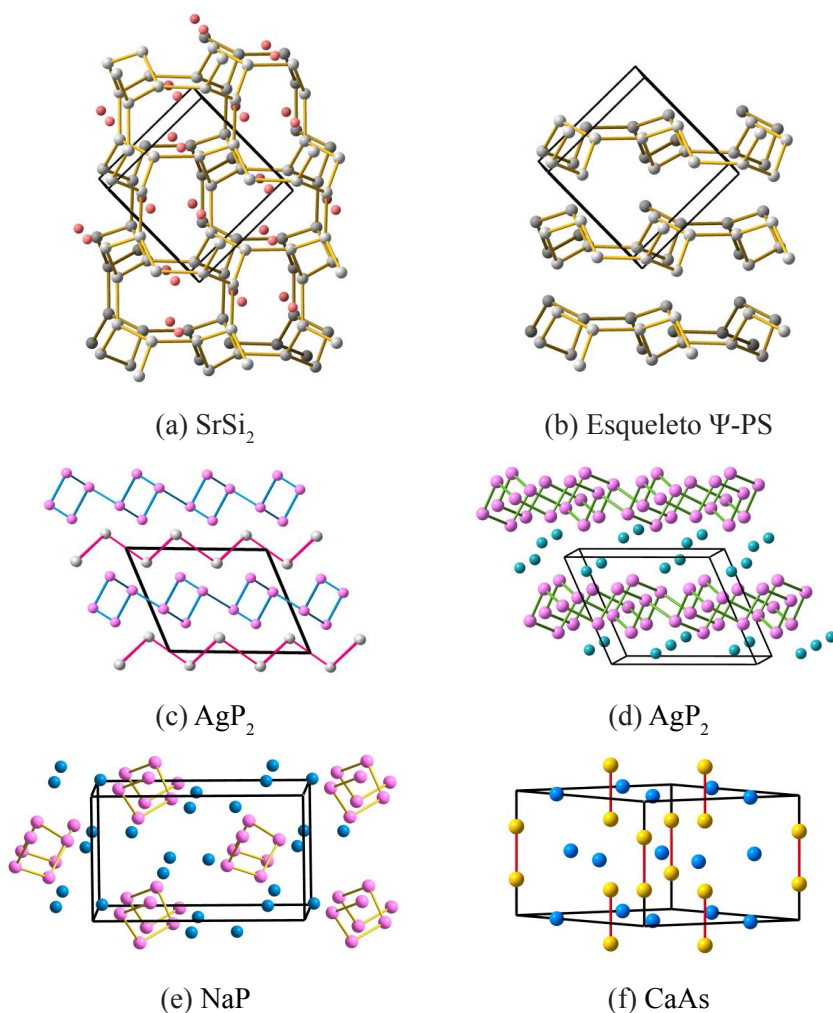
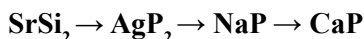


Figura 5.4. (a) Estructura de SrSi_2 representada en una orientación diferente a la de la Figura 5.3a. Si se transfiriera un electrón adicional a solo uno de los dos átomos de Si, la estructura se separaría en cadenas de estequiometría Ψ -PS como muestra la Figura 5.3b. Las cadenas de hélices cuadradas interconectadas son equivalentes a las encontradas en la fase AgP_2 cuya estructura está proyectada en (c) y en perspectiva en (d). Las hélices se conectan por medio de los átomos inalterados de P (triconectados) P: púrpura, Ag: azul. (e) Perspectiva de la estructura de NaP para mostrar las hélices cuadradas de Ψ -S formadas por los átomos de P. Na: azul, P: púrpura. (d) Estructura de la fase de Zintl CaAs que muestra cómo los átomos de Ca convierten a los átomos de As en moléculas diatómicas $[\text{As}^{2-}]_2 \equiv \Psi\text{-Br}_2$. Ca: azul, As: ocre.

La estructura de CaP ($P\bar{6}2m$), representada en la Figura 5.4f [25], pone de manifiesto que la transferencia de $2e^-$ del Ca al P, convierte a éstos en aniones P^{2-} , con 7 electrones de valencia, formando pseudo-moléculas de halógeno $[P^{2-}]_2 \equiv \Psi-Cl_2$. Así, un átomo del Grupo 15 se transforma en un pseudo-átomo del Grupo 16 al recibir un electrón (NaP en la Figura 5.4e), pero el mismo átomo se transforma en un pseudo-átomo del Grupo 17 al recibir 2 electrones en CaP. Los halterios P_2 ($\Psi-Cl_2$) están representados con líneas rojas en la Figura 5.4f. Las estructuras de la Figura 5.4, muestran el paso de los esqueletos de $P \rightarrow S \rightarrow Cl$ a través de la secuencia:



La conclusión es que la transferencia de un electrón adicional rompería los halterios de CaP al formar $P^{3-} \equiv \Psi-Kr$. Este proceso podría concluir en un compuesto que contuviera un átomo dador trivalente y así ocurre en ScP, YP e YAs [26]. ¡En esos compuestos III-V la estructura es NaCl!

5.4. LA ESTRUCTURA DE UN COMPUESTO SINGULAR: Cs_5SiP_3

Esta serie de ejemplos finaliza con la estructura de Cs_5SiP_3 [27] porque, en la complejidad de su estructura, el concepto de Zintl muestra toda su fortaleza. La estructura es ortorrómbica ($Pnma$; $Z = 4$) y está proyectada sobre el plano ac en la Figura 5.5, tal como se describió originalmente. Todos los átomos se sitúan en planos perpendiculares al eje b , a $y = 1/4, 3/4$. Los compuestos Cs_5SiAs_3 , Cs_5GeP_3 y Cs_5GeAs_3 son isoestructurales.

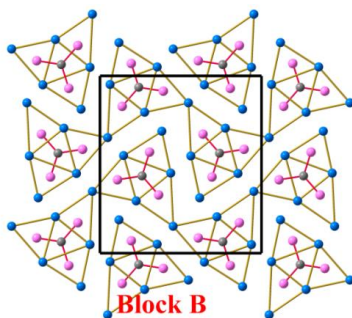


Figura 5.5. Estructura de Cs_5SiP_3 ($Pnma$) proyectada en el plano ac . Está formada por átomos de Cs y por grupos planos SiP_3 , isoestructurales con el anión CO_3^{2-} . Cs: azul; Si: gris oscuro; P: púrpura. Los átomos de Si ocupan el centro de prismas triangulares de Cs_6 . Cada prisma PC_6 está rodeado por otros tres prismas centrados por los átomos de P. El grupo de estos 4 prismas lo hemos denominado como Bloque B. La condensación de estos grupos forman bloques en forma *ondulada* a lo largo del eje horizontal a . Las *ondas* adyacentes están desplazadas $1/2 b$ (eje de proyección).

La estructura contiene cationes Cs^+ y unidades planas $[\text{SiP}_3]^{5-}$, isoestructurales con los aniones CO_3^{2-} . La similitud entre ambos aniones se justifica por el ZKC. Así, suponiendo que 3 de las 5 cargas del anión $[\text{SiP}_3]^{5-}$ se emplean en transformar los 3 P en $3 \text{P}^- \equiv 3 \Psi\text{-S}$, entonces, el anión $[\text{SiP}_3]^{5-} \equiv [\Psi\text{-SiS}_3]^{2-}$ que es isoelectrónico e isoestructural con los aniones de la serie BO_3^{3-} , CO_3^{2-} y NO_3^- , todos ellos con 24 electrones de valencia. Esta estructura recibirá atención especial en el Capítulo 17.

Los mismos grupos $\Psi\text{-SiS}_3$ se han encontrado en $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ y $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ [28]. En estas fases de Zintl, los aniones $[\text{SiSi}_3]^{8-} \equiv [\Psi\text{-SiS}_3]^{2-}$ coexisten en el cristal con anillos pentagonales $[\text{Si}_5]^{8-}$ que están representados en la Figura 5.6a. Los autores [28] propusieron la aplicación del ZKC de la siguiente manera: Formulado como $\text{Li}_{24}\text{Si}_{14}$, la transferencia de 8 electrones de 8 los átomos de Li, al grupo SiSi_3 , éste se convierte en $[\text{SiSi}_3]^{8-} \equiv [\Psi\text{-SiS}_3]^{2-}$ (isoestructural con el anión carbonato). Los electrones de los restantes 16 átomos de Li inducirían la formación de dos aniones $[\text{Si}_5]^{8-}$ que son isoelectrónicos con el ciclopenteno.

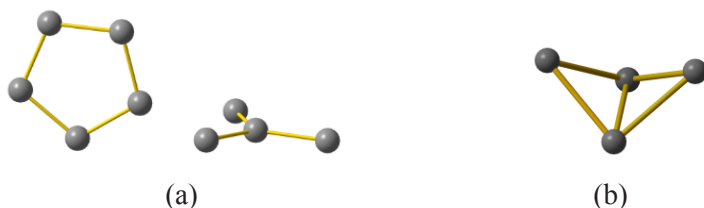


Figura 5.6. (a) Vista de los aniones planos $[\text{SiSi}_3]^{6-}$ y $[\text{Si}_5]^{8-}$ que forman parte de la fase de Zintl $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$. Los electrones transferidos desde los átomos de Li a los átomos de Si producen las conversiones $\text{SiSi}_3 \rightarrow \Psi\text{-SiS}_3$ y $\text{Si}_5 \rightarrow \Psi\text{-S}_5$, similar a la molécula de S_5 . (b) Estructura en forma de mariposa del polianión $[\text{Si}_4]^{6-}$ en Ba_3Si_4 que proviene de un tetraedro $[\text{Si}_4]^{4-} \equiv \Psi\text{-P}_4$ al romper uno de los 6 enlaces Si-Si (el superior).

La anterior interpretación ha sido objeto de controversia por parte de algunos químicos teóricos [29]. Si bien coinciden en la estructura electrónica del anión $[\text{SiSi}_3]^{8-}$, por el contrario, cuestionan la distribución de los electrones transferidos por los átomos de Li dentro del anillo pentagonal S_5 [29].

5.5. EL ENLACE EN LAS FASES DE ZINTL: INTERACCIONES IÓNICAS Y ENLACES COVALENTES

Como hemos visto, las fases de Zintl engloban dos tipos de interacciones electrónicas. Por un lado, la interacción electrostática entre los cationes dadores y los polianiones de Zintl. Por otro lado, parece existir unanimidad en admitir la existencia de enlaces covalentes dirigidos (2c, 2e) entre los átomos que forman los polianiones. Puesto que estos adoptan estructuras de los

elementos del Bloque p , es de suponer que, al igual que en los elementos, los átomos X forman los mismos enlaces dirigidos ($2c$, $2e$). Los electrones no involucrados en enlaces se localizarían en pares no enlazantes (LP).

Un compuesto que ha sido objeto de estudios experimentales y teóricos es Ba_3Si_4 [30, 31]. Esta fase de Zintl contiene el polianión Si_4^{6-} , representado en la Figura 5.6b. Su geometría puede derivarse de un anión tetraédrico $[Si_4]^{4-} \equiv \Psi-P_4$ (ver Figura 5.3c). Si este polianión recibiera 2 electrones adicionales, dos de sus átomos de Si se transformarían de $\Psi-P \rightarrow \Psi-S$, causando la ruptura de uno de los enlaces P-P del tetraedro y adoptaría la conformación tipo mariposa representada en la Figura 5.6b.

Los cálculos teóricos [31] indican que todos los electrones de valencia se localizan en estados enlazantes y no enlazantes, centrados en los átomos de Si. El cálculo de bandas concuerda con que los estados anti-enlazantes están separados de los no enlazantes por una diferencia de energía de 2.0 eV [5, 6]. La función de localización electrónica (ELF) mostró asimismo atractores en las posiciones de los pares de enlace y de los LP localizados en los átomos de Si: 2 lóbulos localizados en los átomos biconectados de $\Psi-S$ y sólo uno en los tri-conectados de $\Psi-P$.

Medidas experimentales de sus propiedades eléctricas y magnéticas [32] han puesto de manifiesto que Ba_3Si_4 posee una gran resistividad a temperatura ambiente pero que, al igual que en los metales, la resistividad aumenta con la temperatura. Ba_3Si_4 es, por tanto, un mal conductor (mal metal) con una baja concentración de portadores de carga, en concordancia con la estructura de bandas que muestra una pequeña densidad de estados (DOS) en el nivel de Fermi. Estas discrepancias en las propiedades físicas no alteran, en cambio, la topología de la ELF que muestra valores muy similares a los publicados previamente en otros compuestos [31].

5.6. CaSi Y LA ESTRUCTURA DE bcc-Ca

Los trabajos que acabamos de discutir, parecen poner a prueba el concepto de Zintl-Klemm. A ellos, debemos añadir otro estudio realizado con el compuesto CaSi [33], isoestructural con BaSn [34], que fue descrito en el Capítulo 4 (Figura 4.10). La estructura de CaSi se ha representado en la Figura 5.7. Las propiedades conductoras medidas experimentalmente se han justificado mediante un análisis de la densidad electrónica experimental y posterior refinamiento multipolar y también mediante un análisis teórico de la estructura de bandas [35].

Los mapas mostraron densidad electrónica residual en el centro de los enlaces Si-Si ($\Delta\rho \approx 0.12 - 0.13 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) más un débil puente ($\Delta\rho \approx 0.04 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) en la línea que conecta un átomo de Si con el átomo de Ca más próximo. Esa conexión está representada en la Figura 5.7 por una flecha azul y su $\Delta\rho$ se ha interpretado como el resultado de una débil transferencia de carga de Si \rightarrow Ca que podría causar la pequeña conductividad de CaSi. Los autores [35] concluyen que la comparación de esos resultados experimentales con la distribución de carga obtenida a partir de cálculos “periodic full-potential LAPW DFT” aportan la evidencia necesaria para considerar a CaSi como una verdadera fase de Zintl, a pesar de su pobre carácter metálico.

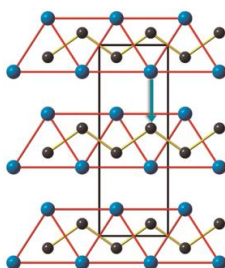


Figura 5.7. Estructura B33 (*Cmcm*) de CaSi proyectada sobre el plano *bc*. Ca-azul; Si-gris. Los átomos de Si centran los prismas trigonales de Ca_3 y se enlazan entre sí (líneas rojas) formando cadenas planas infinitas, propias de átomos de Ψ -S biconectados. La flecha que une el átomo de Si con el de Ca indica la ligera transferencia de carga entre ambos átomos.

Con independencia de las controversias mencionadas, el ZKC sigue mostrando su fuerza cuando consideramos la estructura de los esqueletos y su conectividad. Las interacciones covalentes débiles entre átomos dadores y aceptores (cationes y polianiones de Zintl) no harían sino profundizar en la dificultad de encontrar enlaces iónicos puros, como ya discutimos en el Capítulo 3. No podemos olvidar que la determinación de la densidad electrónica puede estar afectada de errores, con independencia de las precauciones tomadas en las medidas de las intensidades de difracción de Rayos X (Capítulo 3).

Un aspecto no tratado en el trabajo mencionado [35] es el análisis de la topología del esqueleto parcial de Ca que fue discutida en el Capítulo 4, al tratar las estructuras B33 de los compuestos tipo CrB y la subestructura [CsBe] en CsBeF_3 (ver Figura 4.8). Al igual que en BaSn, también en CaSi, la subred de Ca es muy similar a las estructuras de bcc-Ca y fcc-Ca. En el Capítulo 6 se hará un análisis detallado de esta estructura.

5.7. POLIANIONES DEL TIPO FULLERENO

Además de las fases de Zintl clásicas, descritas anteriormente, existen muchos compuestos cuya geometría es difícil de explicar por una simple cuenta de electrones. Este es el caso de fases que contienen elementos próximos a la frontera de Zintl, entre los que se encuentran los compuestos de Al y las inesperadas geometrías encontradas en compuestos de Ga e In, como por ejemplo, $\text{Na}_{96}\text{In}_{97}\text{Ni}_2$ [36] en el cual los átomos de Na causan la formación de balones de In_{74} análogos a las moléculas C_{60} . Para explicar estas fases complejas, se ha sugerido que su estabilización pudiera estar influenciada por otras causas, tales como la generación de vacantes o la formación de enlaces múltiples entre ciertos átomos X .

El hecho de que algunos de estos esqueletos, especialmente los formados por los aluminuros, tengan un número de electrones de valencia (*vec*) comprendido entre 3 y 4, dificulta la aplicación del concepto de pseudo-átomo de Klemm que, por otro lado, da cuenta de la mayoría de las fases complejas formadas por los elementos de los grupos principales.

Como discutiremos más adelante, el concepto de Zintl posee capacidades aún no exploradas. La simplicidad del concepto puede parecer a primera vista carente de sentido físico. Sin embargo, de acuerdo con Miller (1996, p 55) [6], “...buried within the simply electron counting schemes are complex physical and chemical phenomena that include charge transfer, size changes, and orbital hybridization (which affects local electron density distributions).” (“... enterrados bajo los esquemas de la simple cuenta de electrones se encuentran fenómenos físicos y químicos tales como transferencia de carga, cambios de tamaño e hibridación de orbitales que afectan a la distribución local de la densidad electrónica”).

RESUMEN

En la búsqueda de nuevos análisis estructurales, llegamos al concepto de Zintl-Klemm. A pesar de haber sido formulado en 1939, es como un chorro de aire fresco cuando se aplica a muchos otros compuestos distintos para los que fue concebido. La mayoría de las fases de Zintl obedecen la fórmula general $A_x X_n$ (A = metal dador; X = elemento electronegativo). Los átomos X forman polianiones con enlaces dirigidos $X-X$ de (2c, 2e). Los polianiones X_n^{y-} muestran interacciones iónicas con los cationes dadores A^{x+} . Ambos componentes, X y A , deben satisfacer la regla del octete, de manera que los polianiones de Zintl pueden considerarse como una nueva formulación de la regla de Pearson (8-N). La descripción detallada

de las fases de Zintl SrAl_2 , CaIn_2 , NaSi , SrSi_2 , NaP , AgP_2 , CaP y Cs_5SiP_3 , ayudarán a comprender hechos estructurales que han permanecido ocultos hasta ahora en muchos compuestos. El concepto de Zintl será esencial para comprender muchas de las estructuras analizadas en este libro.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Zintl E. and Dullenkopf W. (1932) Über den Gitterbau von NaTl und seine Beziehung zu den Strukturen vom Typus des β -Messings. *Z. Phys. Chem.*, **16B**, 195-205. <https://doi.org/10.1515/zpch-1932-1616>
- [2] Zintl E. (1939) Intermetallische Verbindungen. *Angew. Chem.* **52**, 1-48. <https://doi.org/10.1002/ange.19390520102>
- [3] Hoffmann R. (1989) *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, Wiley: New York.
- [4] Klemm W. and Busmann E. (1963) Volumeninkremente und radien einiger einfach negativ geladener Ionen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **319**, 297-309. <https://doi.org/10.1002/zaac.19633190511>
- [5] Nesper R. (1990) Structure and chemical bonding in Zintl-phases containing lithium. *Prog. Solid State Chem.* **20**, 1-45. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(90\)90006-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(90)90006-2)
- [6] Miller G.J. (1996) Structure and Bonding at the Zintl Border. In: Kauzlarich S.M. (ed) *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions*. Chapter 1, VCH: New York.
- [7] Pearson W.B. (1964) The crystal Structures of Semiconductors and a General Valence Rule. *Acta Cryst.* **17**, 1-15. <https://doi.org/10.1107/S0365110X64000019>
- [8] Miller G.J., Schmidt M.W., Wang F. and You T-S. (2011) Quantitative Advances in the Zintl-Klemm Formalism. *Struct. Bond.* **139**, 1-55. https://doi.org/10.1007/430_2010_24
- [9] Baden W., Schmidt P.C. and Weiss A. (1979) The intermetallic system $\text{LiCd}_{1-x}\text{Tl}_x$. X-ray investigations and measurements of the Knight shift of ^{205}Tl and ^{113}Cd . *Phys. Stat. Sol. A* **51**, 183-190. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210510119>
- [10] Dong Z. and Corbett J.D. (1993) Synthesis, structure, and bonding of the novel cluster compound KTI with isolated Tl_{66}^- ions. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11299-11303. <https://doi.org/10.1021/ja00077a031>
- [11] Jarrold M.F., Ray U. and Ijiri Y. (1991) Silicon clusters: chemistry and structure. *Z. Phys D* **19**, 337-342. https://doi.org/10.1007/978-3-642-76178-2_81

- [12] Honea E.C., Ogura A. and Murray C.A. (1993) Raman spectra of size-selected silicon clusters and comparison with calculated structures. *Nature* **366**, 42-44. <https://doi.org/10.1038/366042a0>
- [13] Schäfer, H., Eisenmann, B. and Müller, W. (1973) Zintl Phases: Transitions between Metallic and Ionic Bonding. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 694-712. <https://doi.org/10.1002/anie.197306941>
- [14] Eisenmann B. and Cordier G. (1996). Structural Patterns of Homo- and Heteronuclear Anions in Zintl Phases and Related Intermetallic Compounds and Concepts for Their Interpretation. In: Kauzlarich SM (ed) *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions*. Chap 2, VCH: Weinheim.
- [15] Corbett J.D. (1996) Zintl Phases of the Early *p*-block Elements. In: Kauzlarich SM (ed) *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions*. Chap 3, VCH: Weinheim.
- [16] Vegas A. and García-Baonza V. (2007) Pseudoatoms and preferred skeletons in crystals. *Acta Cryst. B* **63**, 339-345. <https://doi.org/10.1107/S0108768107019167>
- [17] Lee S. (1991) Second-Moment Equality and the Structural Chemistry of the Main-Group Intermetallic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 101-105. <https://doi.org/10.1021/ja00001a017>
- [18] Bruzzone G., and Ruggiero A. F. (1964) The equilibrium diagram of the calcium-indium system. *J. Less-Common Met.* **7**, 368-372. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(64\)90081-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(64)90081-5)
- [19] Savin A., Nesper R., Wengert S. and Fässler T.E. (1997) ELF: The Electron Localization Function. *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1808-1833. <https://doi.org/10.1002/anie.199718081>
- [20] Santamaría-Pérez D. and Vegas A. (2003) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. I. The structures of ternary aluminates. *Acta Cryst. B* **59**, 305-323. <https://doi.org/10.1107/S0108768103005615>
- [21] Eremets M.I., Gavriluk A.G., Trojan I.A., Dzivenko D.A. and Boehler R. (2004). Single-bonded cubic form of nitrogen. *Nat. Mater.* **3**, 558-563. <https://doi.org/10.1038/nmat1146>
- [22] Kripyakevich P.I. and Gladyshevskii E.I. (1966) The crystal structure of strontium disilicide. *Soviet Physics, Crystallogr.* **11**, 693-696.
- [23] Moeller M. H. and Jeitschko W. (1982) Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur von Cu_2P_7 und Strukturverfeinerungen von CuP_2 und AgP_2 . *Z. anorg. allg. Chem.* **491**, 225-236. <https://doi.org/10.1002/zaac.19824910129>

- [24] von Schnering, H.G., and Hönlle, W. (1979). Darstellung, Struktur und Eigenschaften der Alkalimetallmonophosphide NaP und KP. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **456**, 194-206. <https://doi.org/10.1002/zaac.19794560121>
- [25] Iandelli A. and Franceschi E. (1973) On the crystal structure of the compounds CaP, SrP, CaAs, SrAs and EuAs. *J. Less Common Met.* **30**, 211-216. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(73\)90107-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(73)90107-0)
- [26] Parthé E. and Parthé E. (1963) Note on the Structure of ScP and YP. *Acta Cryst.* **16**, 71. <https://doi.org/10.1107/S0365110X63000141>
- [27] Eisenmann B., Klein J. and Somer M. (1990) Anions Isosteric with $(\text{CO}_3)^{2-}$ in Cs_5SiP_3 , Cs_5SiAs_3 , Cs_5GeP_3 , and Cs_5GeAs_3 . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 87-89. <https://doi.org/10.1002/anie.199000871>
- [28] von Schnering H.G., R. Nesper R., Curda J. and Tebbe K.F. (1980) $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, a Compound Having a Trigonal Planar Si_4 Cluster and Planar Si_5 Rings. *Angew. Chem. Int. Ed.* **19**, 1033-1034. <https://doi.org/10.1002/anie.198010331>
- [29] Chevrier V.L., Zwanziger J.W. and Dahn J.R. (2010) First principles study of Li-Si crystalline phases: Charge transfer, electronic structure, and lattice vibrations. *J. Alloys Comp.* **496**, 25-36. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.142>
- [30] Eisenmann B., Janzon K.H., Schaefer H. and Weiss A. (1969) Notizen: Zur Kenntnis von Ba_3Si_4 . *Z. Naturforsch. B* **24**, 457-458. <https://doi.org/10.1515/znb-1969-0421>
- [31] Nesper R. (2003) Structural and Electronic Systematics in Zintl Phases of the Tetrrels. En: Jutzi, P. and Schubert, U. (eds). *Silicon Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, p. 171. <https://doi.org/10.1002/9783527610761.ch13>
- [32] Aydemir U., Ormeci A., Borrmann H., Böhme B., Zürcher F., Uslu B., Goebel T., Schnelle W., Simon P., Carrillo-Cabrera W., Haarmann F., Baitinger M., Nesper R., von Schnering H.G. and Grin Yu. (2008) The Metallic Zintl Phase Ba_3Si_4 - Synthesis, Crystal Structure, Chemical Bonding, and Physical Properties. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634**, 1651-1661. <https://doi.org/10.1002/zaac.200800116>
- [33] Hellner E. (1950) Die Kristallstruktur des CaSi. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **261**, 226-236. <https://doi.org/10.1002/zaac.19502610312>
- [34] Rieger W. and Parthé E. (1967) Alkaline earth silicides, germanides, stannides with CrB structure type. *Acta Cryst.* **22**, 919-922. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67001793>
- [35] Kurylyshyn I.M., Fässler T.F., Fischer A., Hauf C., Eickerling G., Presnitz M. and Scherer W. (2014) Probing the Zintl-Klemm Concept:

A Combined Experimental and Theoretical Charge Density Study of the Zintl Phase CaSi. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 3029-3032. <https://doi.org/10.1002/anie.201308888>

- [36] Sevov S.C. and Corbett J.D. (1993) Carbon-free Fullerenes: Condensed and Stuffed Anionic Examples in Indium Systems. *Science* **262**, 880-883. <https://doi.org/10.1126/science.262.5135.880>

6

CAPÍTULO 6. Las subestructuras catiónicas y las estructuras de los Metales

6.1. LAS ESTRUCTURAS DE LOS METALES PERVIVEN EN LOS ÓXIDOS

Las relaciones entre subestructuras catiónicas de los óxidos y las estructuras de aleaciones sencillas pueden ir más lejos si consideráramos solamente los átomos metálicos y su relación con la estructura del metal padre. En capítulos previos, hemos discutido los llamados *compuestos intersticiales*, en los cuales, la estructura del metal queda inalterada cuando se insertan átomos de *pequeño tamaño*. Nitruros, carburos y boruros han sido considerados hasta ahora como pertenecientes a esta clase de compuestos. Recordemos que TiO y TiN son ejemplos a los que nos hemos referido en el Capítulo 4.

Otra familia de compuestos, Re_3B , Fe_3C , Ni_3P , Ru_7B_3 y Ti_2B , denominados compuestos ricos en metal, preservan fragmentos de la estructura del metal padre. Estos hechos podrían considerarse como aspectos lógicos de la estructura, tal como discutió Hägg en sus trabajos sobre boruros [1, 2]. El mismo razonamiento podría aplicarse a los “clusters” de metales de transición.

La pregunta que surge ahora es: Si los fragmentos de la estructura del metal padre pervive en compuestos ricos en metal, ¿qué ocurriría en compuestos en los que el metal *no es* el componente mayoritario de la estructura? En otras palabras: ¿Podría existir alguna relación estructural entre la subred de Mg en compuestos tales como Mg_2SiO_4 (forsterite) y $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ (kotoite) por una parte y la estructura de hcp-Mg por la otra? Véase que las proporciones atómicas, $\text{Mg}_2(\text{X})_5$ y $\text{Mg}_3(\text{X})_8$ en la forsterita y la kotoita, respectivamente, están lejos de que el Mg sea el elemento mayoritario de los compuestos. ¿Podría la estructura del apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, (Figuras 6.5 a 6.7), guardar relación con la estructura del Ca elemental, siendo el Ca el elemento minoritario del compuesto (relación 5:16), $\text{Ca}_5(\text{X})_{16}$? ¿Qué cabría esperar en compuestos como TiB_2 , LaB_6 o NdB_4 , en los que el metal es claramente minoritario?

6.2. LAS ESTRUCTURAS TIPO B33 DERIVAN DE LAS ESTRUCTURAS ELEMENTALES TIPO bcc

Vimos en el Capítulo 4 (Tabla 4.2) que el primer trabajo en el que se abordó este problema fue publicado por Vegas *et al.*, en 1990 [3], en el que se reconocía la existencia de fragmentos de las estructuras de Cs, K y Cr en los compuestos CsBeF_3 , KClO_3 y CrB respectivamente. El análisis se extendió también a la estructura de hcp-Ti y su comparación con la del óxido TiO_2 (rutilo).

Nuestro interés, entonces, era estudiar si los ordenamientos catiónicos, estaban relacionados con estructuras sencillas (modelo de OKH). Sin embargo, el análisis de las estructuras de CsBeF_3 , KClO_3 y CrB , desveló la existencia de fragmentos de las estructuras bcc los metales padre Cs, K y Cr. Dichas estructuras se representaron en la Figura 4.8. La de CsBeF_3 se ha representado de nuevo en la Figura 6.1a.

Dicha figura ilustra los bloques de prismas trigonales Cs_6Be y las cadenas infinitas de estequiometría BeF_3 compuestas por tetraedros BeF_4 que comparten dos vértices comunes. En la parte superior de la Figura 6.1a, se han conectado los átomos de Cs de dos bloques adyacentes de prismas Cs_6Be . Si ahora, eliminamos los contactos Cs–Cs que forman los prismas trigonales, y en su lugar conectamos los átomos de Cs inter-prismas, obtenemos el patrón de la Figura 6.1b. Este diagrama muestra las bicapas de Cs separadas por las cadenas de BeF_3 .

Uno de esos bloques de Cs está proyectado en la Figura 6.1c y representado en perspectiva en la Figura 6.1d. Como puede verse, las dos capas de Cs no están a la misma cota respecto al plano de proyección sino desplazadas $\sim 1/2$ del eje $b = 6.004 \text{ \AA}$. En consecuencia, los bloques de Cs están compuestos por bicapas de rectángulos de dimensiones $6.004 \times 4.828 \text{ \AA}^2$, de forma que cada rectángulo está coronado por un átomo de la capa adyacente como muestra la Figura 6.1e.

Las distancias que definen esos bloques fueron discutidas en el Capítulo 4 (Tabla 4.2) y lo importante es que las bicapas son en realidad la mitad de una celdilla bcc formada por una cara del cubo más el átomo que centra el cubo: planos (100) y (200) de una red bcc o, como muestra la Figura 6.1g, planos (110) y (220) de una celdilla fcc. Puesto que ambas estructuras, bcc y fcc, son características del Cs, esos bloques son de hecho fragmentos de la estructura del metal constituyente (Cs).

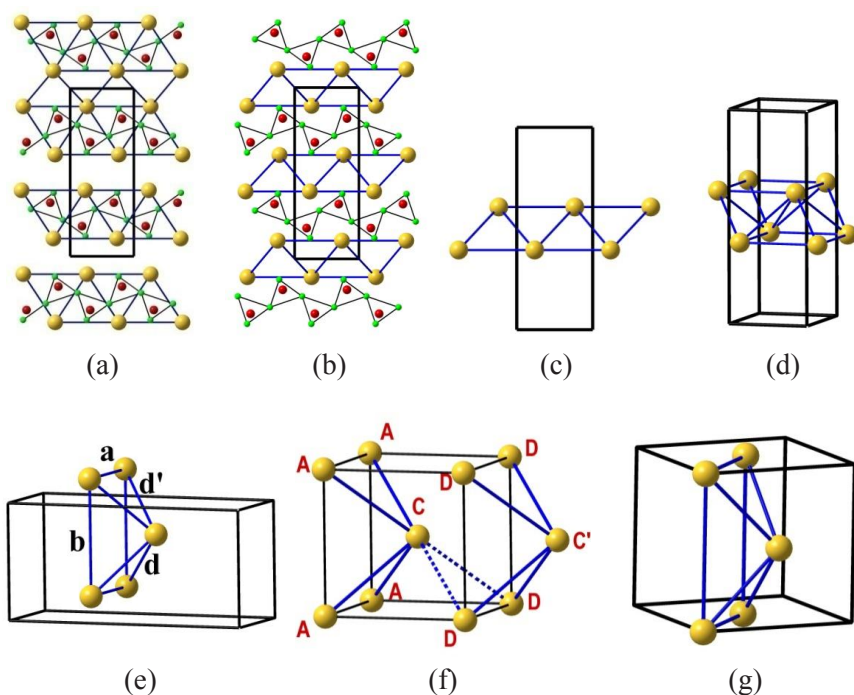


Figura 6.1. (a) Estructura de CsBeF_3 , proyectada sobre el plano ac para mostrar los prismas trigonales Cs_6Be de la estructura B33 (tipo CrB). (b) La misma proyección tras haber eliminado los contactos de los prismas trigonales, resaltando así los contactos entre prismas. (c) Uno de los bloques entre prismas en proyección, formando bicapas de átomos de Cs. (d) Perspectiva del bloque en (c) para resaltar que las capas están desplazadas una respecto a la otra $\sim (\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b)$. (e) Fragmento elemental del bloque para mostrar que cada átomo está coronando un rectángulo de la capa contigua. Las letra **a** y **b** corresponden a los ejes de la celdilla $Pnma$ del compuesto. (f) Fragmento de una celdilla y media bcc para mostrar el posible mecanismo en la transición $bcc \rightarrow B33$. (g) Fragmento de una celdilla fcc-Cs equivalente al fragmento AAAAC en (f).

El paso de la estructura $B2 \rightarrow B33$ se puede inferir de la Figura 6.1f. Si los fragmentos AAAAC y DDDDC' se desplazaran verticalmente, uno respecto al otro, una distancia de $c/4$, obtendríamos los bloques de la Figura 6.1a y 6.1b. El desplazamiento debería ocurrir manteniendo rígidas las dos líneas discontinuas denominadas como CD en la Figura 6.1f, hasta que el triángulo CDD alcanzara la posición horizontal. Esos triángulos serían las bases de los prismas trigonales Cs_6Be de la Figura 6.1a. Recordemos que en CsBeF_3 estos bloques están desplazados mutuamente $b/2$, siendo b el eje de proyección.

Esta interpretación tiene sentido si comparamos las distancias **a**, **b**, **d** y **d'** de la Figura 6.1e con las dimensiones de las celdillas del elemento que son: I-Cs (bcc), la fase estable en condiciones normales, que se transforma a 2.3 GPa en la fase II-Cs (fcc). Una discutida tercera transición II-Cs \rightarrow III-Cs (fcc \rightarrow fcc) ocurriría a 4.2 GPa. La fase fcc es pues estable en un amplio rango de presiones y volúmenes. Los parámetros de celdilla y las distancias *M–M* están tabulados en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Dimensiones (en Å) de los fragmentos de Cs y K representados en las Figuras 6.1e, 6.1f y 6.1g. Los valores *a* y *d* corresponden al parámetro de red y distancias más cortas *M–M* en las estructura de ambas fases bcc y fcc de los metales padre. La magnitud Σ denota la suma de las 8 distancias que definen los rectángulos coronados de las Figuras 6.1e [$2 \times (a + b + d + d')$], 6.1f [$4 \times (a + d)$] y 6.1g [$(2 \times a) + (6 \times d)$]. En este último caso, *a* es el parámetro de la celdilla unidad fcc.

	bcc-Cs-I bcc-K	β -CsBeF ₃ KClO ₃	fcc-Cs-III (4.3 GPa) fcc-K (11.6 GPa)	Valores promedios de <i>a</i> y <i>d</i> en las fases bcc y fcc
Cs y CsBeF ₃	<i>a</i> = 6.067 <i>d</i> = 4 × 5.254	<i>a</i> = 6.004 <i>b</i> = 4.647 <i>d</i> = 2 × 4.647 <i>d'</i> = 2 × 4.780	<i>a</i> = 5.98 <i>d</i> = 4 × 4.228	<i>a</i> = 2 × 6.03 <i>b</i> = 2 × 5.15 <i>d</i> = 4 × 4.74
K y KClO ₃	<i>a</i> = 5.32 <i>d</i> = 4 × 4.61	<i>a</i> = 5.58 <i>b</i> = 4.65 <i>d</i> = 2 × 4.57 <i>d'</i> = 2 × 4.60	<i>a</i> = 5.15 <i>d</i> = 4 × 4.64	<i>a</i> = 2 × 5.23 <i>b</i> = 2 × 4.98 <i>d</i> = 4 × 4.63
Σ (Å) (Cs)	45.28	40.55	37.33	41.30
Σ (Å) (K)	39.71	38.80	32.14	35.92

En la fila inferior, la magnitud Σ corresponde a la suma de todas las distancias Cs–Cs en los fragmentos aislados en las Figuras 6.1e, f y g. En CsBeF₃ el valor de Σ (40.55 Å) es intermedio entre los valores correspondientes para las fases bcc y fcc del Cs elemental (45.28 Å y 37.33 Å respectivamente). Este hecho, se puede interpretar como si el esqueleto de Cs de la fase B33 estuviera en un estado intermedio en la doble transición NaCl \rightarrow B33 \rightarrow CsCl, es decir que el esqueleto B33 sería un fragmento de una estructura bcc que, bajo presión, *está siendo transformada* en fcc. La transición parece ocurrir de manera concertada (transformaciones lineales), de manera que algunas distancias se alargan a expensas del acortamiento de otras pero el conjunto mantiene una suma más o menos constante de todas las distancias involucradas. El proceso también puede aplicarse a la transición inversa fcc \rightarrow bcc.

Estos hechos, publicados ya en 1990 [3], no pudieron explicarse, en ese momento, en función de las transiciones de fase de los elementos. En lo que se refiere a CsBeF_3 , la transición de fase se ha restringido al esqueleto del Cs porque la aleación CsBe no es conocida. CsH es el único compuesto binario conocido hasta ahora con la estructura B33 en condiciones normales.

La explicación anterior, sin embargo, tiene sentido cuando se aplica a KClO_3 pues dicha estructura tipo TII o CrB (B33) se ha observado en algunos haluros alcalinos que sufren la doble transición $\text{NaCl} \rightarrow \text{TII} \rightarrow \text{CsCl}$ a presiones crecientes. Así, experimentos realizados hasta 40 GPa con NaBr y NaI [4] han mostrado que la transformación es de primer orden y que la estructura B33 es una verdadera fase intermedia entre B1 y B2 que no ocurre por deformación progresiva sino por un desplazamiento de los planos (010) [4].

Estos cambios estructurales tienen sentido a la luz del concepto oxidación-presión (en adelante COP), pues la inserción de los tres átomos de O en KCl (NaCl en condiciones normales), estabiliza, en KClO_3 , la fase (B33) del haluro. Recordemos la aplicación de estos principios a la estructura BaSn en el Capítulo 4 (Figura 4.11).

Como se muestra en la Tabla 6.1, los rectángulos de K en KClO_3 tienen dimensiones de $4.65 \times 5.58 \text{ \AA}$ y las distancias $2d$ y $2d'$ (Figura 6.1e) son 2×4.57 y $2 \times 4.60 \text{ \AA}$ respectivamente, dando lugar a un valor de $\Sigma = 38.80 \text{ \AA}$. En bcc-K, ($a = 5.32$, $d = 4.61 \text{ \AA}$) el valor de $\Sigma = 39.71 \text{ \AA}$, mientras que en fcc-K, estable por encima de 11.6 GPa, los valores son $a = 5.15$ y $d = 4.64 \text{ \AA}$ con un valor de $\Sigma = 32.14 \text{ \AA}$. Lo importante es que el valor de $a = 5.58$ en KClO_3 , \AA se aproxima al de la celdilla unidad de bcc-K (5.32 \AA) mientras que el valor de $b = 4.65 \text{ \AA}$ casi coincide con la distancia K-K más corta de \AA en fcc-K ($d = 4.64 \text{ \AA}$) (ver Tabla 6.1). El valor promedio de Σ para las dos fases metálicas es de 35.925 \AA . Este valor está lejos del valor encontrado para KClO_3 e indica que su esqueleto de K está más cerca de la fase bcc-K.

Finalmente, en CrB, los rectángulos de Cr tienen dimensiones de $2.93 \times 2.70 \text{ \AA}$ (valor medio 2.81 \AA), mientras que las cuatro distancias d ($4 \times 2.58 \text{ \AA}$) son comparables a los valores de $a = 2.88 \text{ \AA}$ y $d = 2.50 \text{ \AA}$ de la fase bcc-Cr. La sorprendente similitud de los valores de $\Sigma_{\text{Cr}} = 21.58$ y $\Sigma_{\text{CrB}} = 21.52 \text{ \AA}$ es una prueba de que en las estructuras de los óxidos, las subredes cationicas también pueden describirse en términos de la estructura del metal padre. Es relevante que los valores de Σ en la aleación se ase-

mején más al metal cuanto menor sea su compresibilidad, que en nuestros ejemplos decrece en el orden $Cs > K > Cr$. Así, Cs es el más sensible a las deformaciones por la presión interna mientras que el menos comprensible (Cr) mantiene más firmemente su estructura y dimensiones. También hay que tener en cuenta que CrB no contiene átomos de O.

6.3. LOS MINERALES DE LAS SERIES DE LA HUMITA Y DE LA LEUCOPHOENECITA

Los minerales de la serie de la leucophoenecita fueron descritos por White y Hyde [5, 6] como intercrecimientos $(1,2^x)$ de estructuras de los tipos (1) CrB y (2) Ni_2In , con $x = 0, 1, 2, 3, \infty$, para el tipo-CrB, $Mg_3(BO_3)_2$ (kotoita), $Mg_5(BO_3)F$, $Mg_7(SiO_4)_3(OH)_2$ (leucophoenecita) y Mg_2SiO_4 (fosterita, olivino), respectivamente. Los minerales de la serie de la humita, a su vez, pueden describirse como intercrecimientos $(2^x,3)$ de los tipos (2) Ni_2In y (3) (Re_3B) , con $x = \infty, 3, 2, 1, 0$, para Mg_2SiO_4 (olivino), $Mg_9(SiO_4)_4(OH)_2$ (clinohumita), $Mg_7(SiO_4)_3(OH)_2$ (humita), $Mg_5(SiO_4)_2(OH)_2$ (chondrodita) y $Mg_3(SiO_4)(OH)_2$ (norbergita), respectivamente.

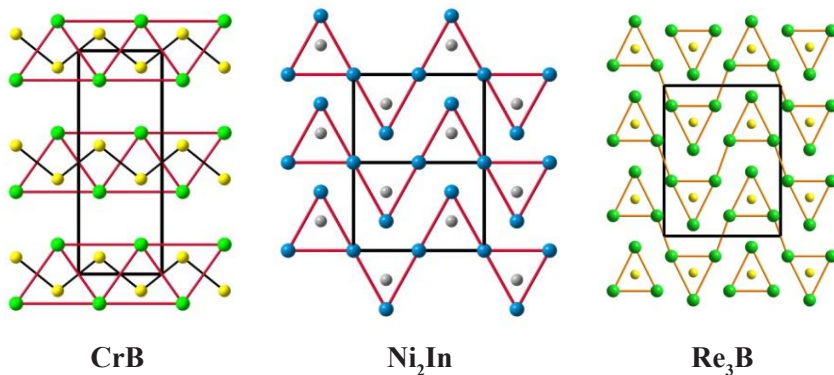


Figura 6.2. Las tres estructuras base que forman los minerales de la serie de la leucophoenecita y de la humita. En CrB, los prismas trigonales comparten caras. Cr: verde, B: amarillo. En Ni_2In , comparten aristas. Ni: azul, In: gris. En Re_3B , los prismas están aislados aunque separados por distancias similares a las que forman los prismas. Re: verde, B: amarillo.

El olivino es, pues, la estructura común a ambas familias de compuestos. Las tres estructuras base (CrB, Re_3B y Ni_2In) están formadas por pris-

mas trigonales de Cr_6B , Re_6B y Ni_6In , respectivamente, conectados entre sí de manera distinta según la estequiometría del compuesto, tal como muestra la Figura 6.2.

Puesto que todos los minerales de esta serie son “*boratos y silicatos de magnesio*”, nuestra discusión tratará de demostrar que todos los esqueletos de Mg pueden describirse a partir de la estructura común hcp-Mg. Los ordenamientos cationicos de los minerales de la serie de la leucophoenecita están representados en la Figura 6.3 según Vegas *et al.* [7].

6.3.1. La serie de la leucophoenecita

De acuerdo con la notación $(1,2^x) [\text{CrB}, \text{Ni}_2\text{In}]_x$, el primer compuesto ($x = 0$) correspondería a la estructura tipo-CrB. Su subred cationica, MgSi, correspondería a un compuesto de fórmula MgSiO_3 . Esa estructura no se conoce hasta ahora para el *catena*-silicato de Mg. Sin embargo, en el análogo BaSiO_3 , la subestructura $[\text{BaSi}]$ es tipo-CrB. En un hipotético MgSiO_3 , la subestructura de Mg estaría formada por los fragmentos de la red hcp-Mg descompuesta como se muestra en la Figura 6.3a.

Para $x = 1$, de composición $\text{CrB-Ni}_2\text{In}$, equivaldría a una subestructura $[\text{M}_3\text{X}_2]$, como puede verse en la estructura de la kotoita $[\text{Mg}_3\text{B}_2]$ representada en la Figura 6.3b. Los dos hechos más importantes son:

- 1) Las distancias Mg-Mg, en los prismas trigonales, son próximas a 3.20 Å, que corresponde al valor de las distancias en hcp-Mg ($a = 3.21$, $c = 5.21$ Å).
- 2) La estructura del Mg elemental puede descomponerse completamente en fragmentos idénticos a los observados en el mineral de tal forma que todo átomo de la red de hcp-Mg está formando parte de fragmentos idénticos. Uno de ellos está sombreado en amarillo en la Figura 6.3c.

Para $x = 2$, la composición sería $\text{CrB-(Ni}_2\text{In)}_2$ equivalente a una subred $[\text{M}_5\text{X}_3]$, con una estructura en la que cada bloque CrB está separado por dos unidades Ni_2In como ocurre en el fluoruro borato $\text{Mg}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ representado en la Figura 6.3d. También aquí, los átomos de Mg están reproduciendo fragmentos de la estructura elemental (ver Figura 6.3e) en los que las distancias Mg-Mg más cortas son semejantes a las de hcp-Mg.

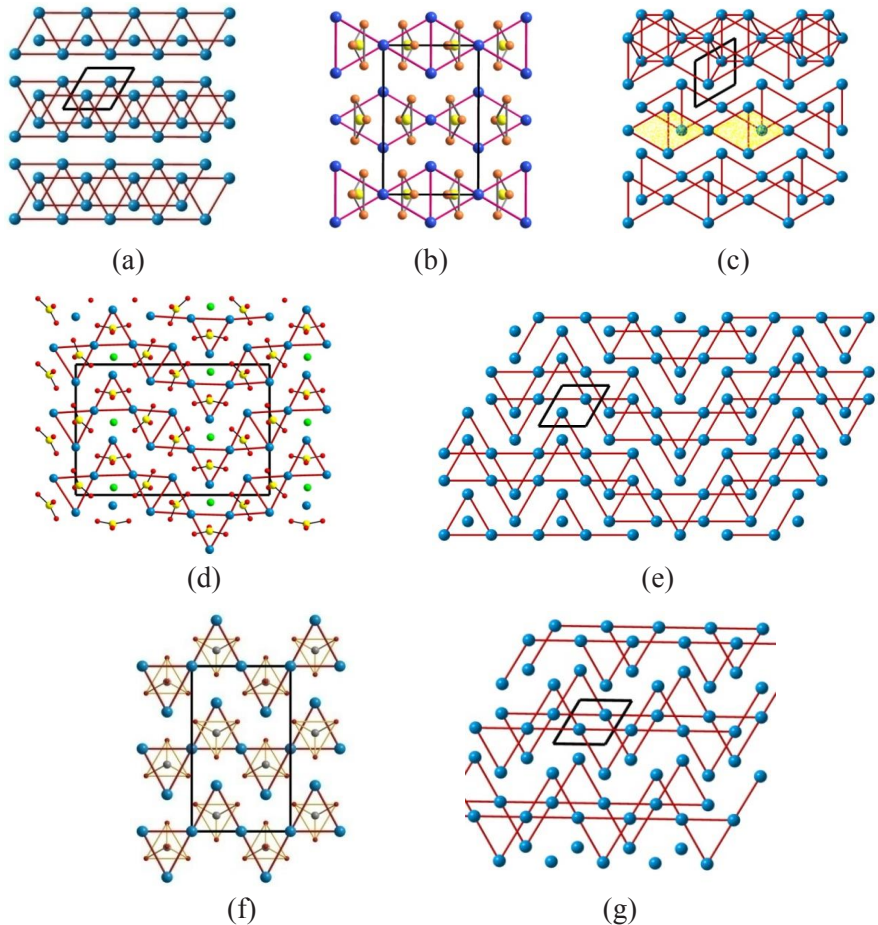


Figura 6.3. Estructuras de los minerales de la serie de la leucophoenecita. (a) Estructura de hcp-Mg dividida en fragmentos idénticos a los existentes en una red tipo CrB ($x=0$). (b) Estructura del borato $Mg_3(BO_3)_2$ (kotoita) ($x = 1$) formada por prismas trigonales de Mg centrados por triángulos (BO_3). (c) La misma red hcp-Mg dividida en fragmentos iguales a los existentes en la kotoita. Un fragmento se ha sombreado de amarillo para su mejor comparación. (d) La estructura de $Mg_5(BO_3)_3F$ ($x = 2$) que muestra la conexión de los prismas trigonales $Mg_6(BO_3)$. (e) La red de hcp-Mg dividida en los mismos fragmentos de Mg que en (d). (f) Estructura catiónica de la forsterita (Mg_2SiO_4) con las cadenas de prismas $Mg_6(SiO_4)$. (g) La red hcp-Mg fragmentada como en el olivino. Código de colores: Mg: azul, Si: gris, B: amarillo, O: rojo, F: verde. Figuras modificadas de las publicadas por Vegas *et al.* [7].

En la Figura 6.3 no hemos representado la estructura de la leucophoenecite ($x = 3$) pero sí hemos representado la de $x = \infty$, correspondiente a un ordenamiento catiónico Ni_2In puro que corresponde a la forsterita $Mg_2(SiO_4)$,

representada en la Figura 6.3f. Los correspondientes fragmentos de Mg se pueden identificar en la red hcp de la Figura 6.3g. El promedio de las distancias Mg-Mg es de 3.13 Å comparable a 3.20 Å en el metal puro.

6.3.2. Los minerales de la serie de la humita

Los minerales de la serie de la humita están representados en la Figura 6.4. Fueron descritos por White y Hyde [6] como intercrecimientos de las fases tipo $\text{Ni}_2\text{In-Re}_3\text{B}$ ($2^x, 3$). Para $x = \infty$, tendríamos de nuevo la fase Ni_2In y el correspondiente óxido, Mg_2SiO_4 (tipo olivino), mientras que para $x = 0$, obtendríamos una subred cationica tipo- Re_3B (Figura 6.2) que corresponde al hidroxisilicato $\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$ (norbergita), representado en la Figura 6.4c. La fase intermedia ($x = 1$) $[\text{M}_5\text{X}_2]$ corresponde a la chondrodita $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$, que hemos representado en la Figura 6.4a junto a su red equivalente de Mg en la Figura 6.4b. Uno de esos fragmentos se ha sombreado en amarillo en la Figura 6.4d para que sirva de guía al lector en la identificación de los fragmentos en otras estructuras.

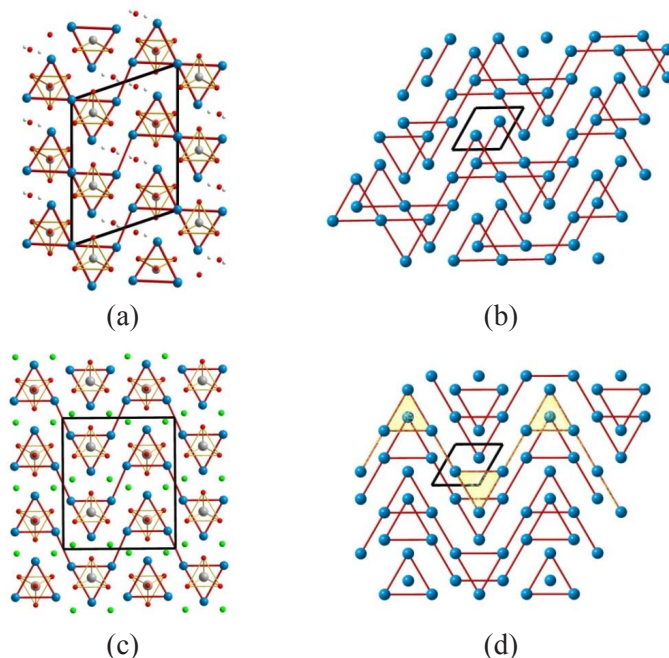


Figura 6.4. (a) La estructura de $\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ (chondrodita), representada en forma de bloques de prismas trigonales de Mg_6 centrados por tetraedros SiO_4 . (b) La red de hcp-Mg dividida en fragmentos idénticos a los que forman la estructura de la chondrodita. (c) La estructura de $\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$ (norbergita) cuya subred Mg_3Si es tipo Re_3B . (d) La red de hcp-Mg descompuesta en los fragmentos de la norbergita. Uno de ellos sombreado en amarillo. Figuras modificadas de las publicadas por Vegas *et al.*, [7].

La visión conjunta de todas las estructuras permite concluir que todas ellas pueden considerarse como fragmentos, diferentes en forma y tamaño, de la estructura del magnesio elemental que se rompe por la inclusión de grupos voluminosos, tales como SiO_4 o BO_3 . Hay que resaltar que un mayor contenido de magnesio en los óxidos conduce a mayores fragmentos del metal (ver Figuras 6.3 y 6.4) y la conclusión es que los *cationes* no adoptan una distribución aleatoria sino que tratan de preservar su estructura original. Este modelo dista mucho del paradigma clásico que usábamos para describir el olivino en la Figura 4.5c como un empaquetamiento de átomos de O con los cationes insertados en sus huecos.

6.4. LA ESTRUCTURA DEL APATITO $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ Y LAS ESTRUCTURAS DEL CALCIO ELEMENTAL

En el Capítulo 4 mencionamos la relación estructural entre el apatito y la aleación Fe_5Si_3 , descubierta por Wondratschek, Merker y Schubert [8], y que representamos en la Figura 4.1. En la Figura 6.5 hemos reproducido de nuevo la estructura hexagonal del apatito ($P6_3/m$, $a = 9.43$, $c = 6.88$ Å, $Z = 2$). Los 10 átomos de Ca de la celda unidad se distribuyen en dos sitios; Ca(1) en (4f) ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, -0.0018) y Ca(2) en (6h) (x , y , $\frac{1}{4}$). Los 6 átomos de P también ocupan posiciones (6h) (x , y , $\frac{1}{4}$) (véase Figura 6.5a). Por su parte, los átomos de F se localizan en (2a) (0 , 0 , $\frac{1}{4}$), en el centro de triángulos Ca_3 (Figura 6.5b) mientras que en la estructura análoga del hidroxiapatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, los grupos (OH) centran octaedros Ca_6 .

Según la descripción hecha por Vegas *et al.*, [7], la subred de Ca forma dos bloques estructurales que discutiremos a continuación:

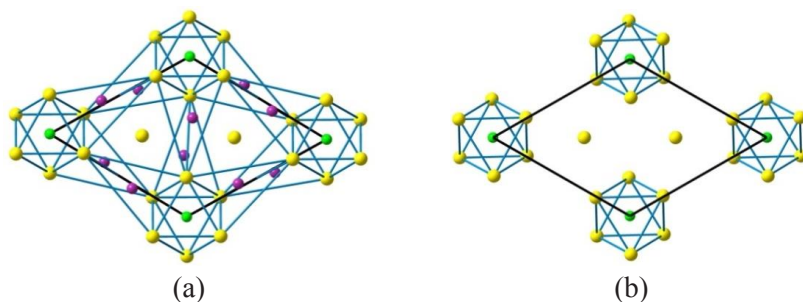


Figura 6.5. (a) La subred $\text{Ca}_5\text{P}_3\text{F}$ del fluoroapatito proyectada en el plano ab de la celdilla hexagonal. Los átomos de O se han omitido. Ca: amarillo, P: violeta, F: verde. (b) La misma estructura en la que se han aislado los Bloques **H** formados por las columnas de octaedros de Ca(2), centradas en el origen y paralelas al eje c . Los átomos de Ca(1) aparecen proyectados en $x = \frac{1}{3}$, $y = \frac{2}{3}$. Los átomos de F centran caras comunes de los octaedros.

1) El primer bloque, denominado Bloque **H** en la Figura 6.5b, está formado únicamente por Ca(2) y consiste en columnas de octaedros que comparten caras, centradas en el origen de la celdilla y paralelas al eje c . Las columnas con estequiometría $\text{FCa}(2)_3$ están proyectadas en las Figuras 6.5b y 6.6a y son semejantes a las estructuras de Cs_3O [9], $\beta\text{-TiCl}_3$ [10] o Ba_3N [11].

Los octaedros $\text{Ca}(2)_6$ están ligeramente expandidos a lo largo del eje c , de forma que las aristas paralelas al plano de proyección- aristas **E(4)** en la Figura 6.6b- son de 3.98 Å mientras que las aristas inclinadas **E(2)** de la Figura 6.6b son de 4.14 Å. Su valor promedio ($d = 4.06$ Å) es comparable a las distancias $d_{\text{Ca-Ca}}$ en hcp-Ca que varían de 3.99 a 4.00 Å. Por tanto, las columnas de Ca(2) pueden considerarse como fragmentos de la estructura hcp-Ca ($a = 4.00$, $c = 6.48$ Å). Estos valores están recogidos en la Tabla 6.2.

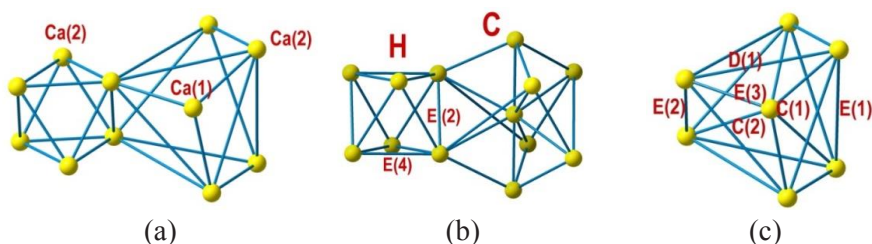


Figura 6.6. (a) Los dos bloques estructurales **H** y **C** que forman la subred de Ca en el apatito. Los átomos de Ca(2) situados en $(6h)$ forman bloques hexagonales (**H**) en forma de cadenas infinitas de octaedros, centradas en el origen y paralelas al eje c . Los bloques **C** están formado por ambas familias, Ca(2) y Ca(1). (b) Los mismos bloques (**H** y **C**) representados en perspectiva para ilustrar la irregularidad del cubo centrado por los átomos de Ca(1). El dibujo resalta también las 8 distancias del Ca(1) central a los 8 vértices del cubo deformado [$6 \text{ Ca}(2) + 2 \text{ Ca}(1)$]. (c) El cubo deformado (bloque **C**) aislado y proyectado a lo largo de la diagonal formada por 3 átomos de Ca(1).

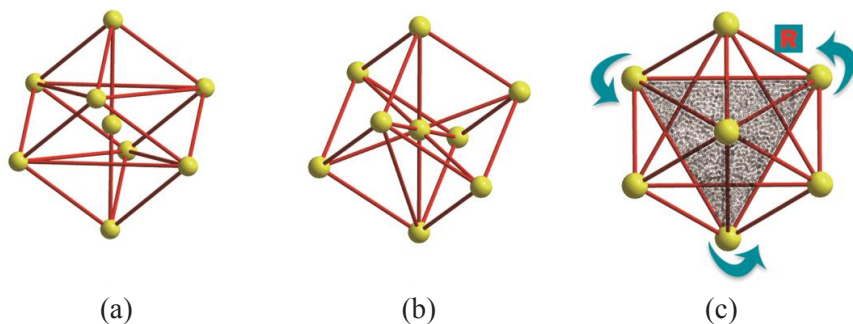
2) Los átomos de Ca(1), centrados en $x = \frac{1}{3}$, $y = \frac{2}{3}$, forman cadenas infinitas paralelas al eje c , con distancias $d_{\text{Ca-Ca}} = c/2 = 3.44$ Å. Si tenemos en cuenta ambas familias, Ca(1) y Ca(2), podemos identificar el segundo bloque estructural, al que denominaremos Bloque **C** y que es, en realidad, un cubo centrado en el cuerpo muy distorsionado. Ambos bloques aparecen proyectados en la Figura 6.6a y en perspectiva en la Figura 6.6b. El bloque **C** se ha separado en la Figura 6.6c con sus aristas etiquetadas para facilitar su descripción.

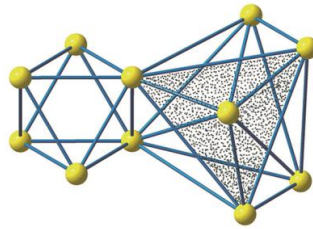
Como muestran las Figuras 6.5a y 6.6b, cada bloque **C** se une a otros tres compartiendo las aristas **E(1)** mientras que cada bloque **H** está rodeado por seis bloques **C** que comparten las aristas comunes **E(2)**. El cubo defor-

mado **C** merece una descripción detallada porque sus dimensiones contienen una información estructural muy valiosa. Para ello, usaremos como referencia una celdilla regular bcc que se representado en la Figura 6.7a. Dicho cubo se puede descomponer en un octaedro central comprimido cuyas caras triangulares opuestas son dos planos contiguos (222) del cubo. Estas caras están coronadas por dos átomos adicionales mientras un tercer átomo ocupa el centro del octaedro. Las 8 distancias del átomo central a los 8 vértices del cubo están trazadas en la Figura 6.7b.

Tanto el átomo central con los dos átomos apicales son Ca(1) y la línea vertical que los une, que es la diagonal del cubo, forma las cadenas monoatómicas infinitas de Ca(1) de la Figura 6.6a. En la representación del cubo de la Figura 6.7b se han eliminado las diagonales de las caras pero se han trazado, en cambio, las ocho distancias del centro a los vértices. Es importante comparar este cubo regular con el distorsionado del apatito en la Figura 6.6c.

Cuando el cubo (la celdilla bcc) se proyecta a lo largo de su diagonal, como en la Figura 6.7c, las dos caras triangulares del octaedro central *aplano* son, de hecho, triángulos equiláteros cuyos lados son diagonales de las caras del cubo (compárense las Figuras 6.7a y 6.7c). Dichas caras son planos (111) del cubo perpendiculares a su diagonal, el eje de proyección [111]. Una de esos triángulos se ha sombreado en gris en la Figura 6.7c y es crucial para comprender su relación con el bloque **C**. Las tres flechas curvadas indican el sentido de una rotación que explicaremos a continuación: cuando la cara triangular sombreada gira como un objeto rígido, respecto a la no sombreada, el cubo regular bcc de la Figura 6.7c se distorsiona convirtiéndose en el bloque **C** del apatito, proyectado en la Figura 6.7d. En ella también se ha sombreado el triángulo equivalente como referencia. Compárese este bloque con la estructura global representada en las Figuras 6.5 y 6.6a.





(d)

Figura 6.7. (a) Celdilla unidad de la fase alta presión bcc-Ca representada de forma que una diagonal del cubo quede en posición vertical para resaltar las hileras infinitas de Ca(1). También se han dibujado 6 diagonales de las caras del cubo que forman el octaedro aplanado centrado por uno de los átomos de Ca(1). Otros dos átomos de Ca(1) coronan las caras del octaedro. (b) Vista alternativa del cubo en el que se han dibujado las distancias del tomo central a los 8 vértices. (c) Proyección del cubo a lo largo de [111] para mostrar que las diagonales de las caras forman las dos caras triangulares constituyentes del octaedro central. Una de ellas está sombreada en gris. (d) Proyección equivalente de los bloques H y C. En el último, se ha sombreado el triángulo equivalente del cubo deformado del apatito.

Tabla 6.2. Dimensiones de celdilla unidad y distancias interatómicas (en Å) de las fases bcc- y hcp-Ca que se corresponden con las distancias representadas en la Figura 6.6. Nótese que el parámetro de celdilla de la fase cúbica corresponde a la distancia R de la Figura 6.7c.

	bcc-Ca	Bloque C	hcp-Ca	Bloque H
Parámetros de celdilla unidad	$a = 4.43 \text{ (R)}$	$6 \times \text{E}(3) = 6 \times 4.03$ $3 \times \text{E}(2) = 3 \times 4.14$ $3 \times \text{E}(1) = 3 \times 5.89$ $\langle \text{E} \rangle = 4.52$	$a = 4.00$	$\text{E}(2) = 4.14$ $\text{E}(4) = 3.98$ $\langle \text{E} \rangle = 4.06$
Distancias del centro a los 8 vértices	$d_{c-v} = 8 \times 3.79$	$2 \times \text{C}(1) = 2 \times 3.44$ $6 \times \text{C}(2) = 6 \times 4.03$ $\langle \text{C} \rangle = 3.88$		
Diagonales de las caras	$d_c = 6.27$	$\text{D}(1) = 6.39$		
Diagonal del cubo	$d_f = 7.67$	$2 \times \text{C}(1) = 6.88$ $(7.67 + 6.48)/2 = 7.08$	$c = 6.48$	$c = 6.88$

Podemos resumir la anterior descripción diciendo que los bloques **H** y **C** que constituyen el apatito son, *de facto*, dos fragmentos de las fases hcp y bcc del Ca elemental, respectivamente; hechos que apoyan la relación de las estructuras de los óxidos con las de los elementos metálicos.

La topología que acabamos de describir debería ser coherente con las dimensiones de los respectivos poliedros. Así, el bloque **C** en la estructura del apatito habría que compararlo con la fase bcc-Ca ($Im\bar{3}m$, $Z = 2$) estable a $T > 723$ K. Las distancias Ca–Ca representativas del bloque **C** están marcadas en las Figuras 6.6b y 6.6c sus valores están recogidos en la tercera columna de la Tabla 6.2. Podemos resumirlo así:

- 1) Las 6 aristas de los triángulos sombreados en la Figura 6.7d denominadas como **D(1)** en la Figura 6.6c, son las 6 diagonales de las caras de la celdilla de bcc-Ca.
- 2) Las 8 distancias del centro a los 8 vértices del cubo, corresponderían en el bloque **C** a las distancias $2 \times \mathbf{C}(1) + 6 \times \mathbf{C}(2)$.
- 3) Las 12 aristas del cubo serían las distancias $6 \times \mathbf{E}(3) + 3 \times \mathbf{E}(2) + 3 \times \mathbf{E}(1)$.

La conclusión es directa [7]: *El bloque C es una celdilla bcc distorsionada, pero no de forma aleatoria sino concertada. Algunas distancias se alargan mientras que otras se acortan, haciendo que el conjunto mantenga los parámetros de la celdilla bcc del metal original.*

Tal vez, lo más importante sea la forma en la que la distorsión de produce. Es cierto que no podemos seguir el hipotético mecanismo experimentalmente. Sólo disponemos de la estructura inicial (bcc-Ca) y del estado final (bloque **C** del apatito). Sin embargo, podemos proponer un mecanismo que dé sentido a la observación final. Así, si en la Figura 6.7c, el triángulo sombreado girara como un objeto rígido, respecto al triángulo sin sombrear, en el sentido de las flechas, entonces, 3 de las distancias **R** en la Figura 6.7c (ver también Tabla 6.2), se acortarían mientras que las otras 3 se alargarían. Estas distancias son las aristas **E(1)** y **E(2)**, respectivamente, en la Figura 6.6c.

La magnitud del giro, o si se desea, el valor de las distancias **E(2)** ($3 \times 4.14 \text{ \AA}$) pueden explicarse por la necesidad de que esas distancias se ajusten lo más posible a los valores de las aristas **E(2)** y **E(4)** del bloque **H** ($12 \times 4.00 \text{ \AA}$). Es decir, las aristas **E(2)**, al ser comunes a ambos bloques **H** y **C**, deberían tener una longitud que satisfaga lo más posible a las dos fases del calcio (bcc y hcp). Así lo confirman los valores de la Tabla 6.2: el valor

de $E(2) = 4.14 \text{ \AA}$ corresponde prácticamente al valor promedio (4.21 \AA) de las constantes de celdilla de ambas fases metálicas del calcio (4.00 en hcp-Ca y 4.43 \AA en bcc-Ca respectivamente).

Tras los giros descritos, el poliedro se hace completamente irregular y las 8 distancias del centro del cuerpo a los ocho vértices se desdoblán en dos grupos ($6 + 2$) (ver Tabla 6.2). Sin embargo, el valor promedio de las 8 distancias (3.88 \AA) *vuelve a coincidir* con el del cubo regular bcc ($d_{c.v} = 8 \times 3.79 \text{ \AA}$).

Los giros que hemos descrito también producen un acortamiento de la diagonal del cubo desde 7.67 \AA en bcc-Ca hasta 6.88 \AA en el apatito. La razón de esta contracción está en que la red del apatito también debe alcanzar un compromiso entre el cubo regular (7.67 \AA) y el valor del eje c de la estructura de hcp-Ca ($c = 6.48 \text{ \AA}$). Como se muestra en la Tabla 6.2, el eje c del apatito (6.88 \AA) casi iguala el valor promedio de d_f y c [$(7.67 + 6.48)/2 = 7.08 \text{ \AA}$].

Las magnitudes consignadas en esa Tabla, nos dicen inequívocamente que en el apatito coexisten dos fases del calcio elemental y que su unión se produce por el compromiso de satisfacer al máximo tanto sus métricas como sus topologías.

6.5. LAS ESPINELAS MAI_2O_4 Y LA ESTRUCTURA DE fcc-AI

Las espinelas MAI_2O_4 son cúbicas ($Fd\bar{3}m$, $Z = 8$) con parámetros de celdilla que varían de 8.05 a 8.21 \AA ($M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$). El valor de la celdilla en la espinela misma $MgAl_2O_4$, es de $a = 8.09 \text{ \AA}$. Los átomos de Mg ocupan la posición $8a$ ($1/8, 1/8, 1/8$), los de Al están en $16c$ ($0, 0, 0$) y los 32 O en $32e$ (x, x, x), con $x \sim 0.26$. Esta disposición atómica da lugar a una coordinación octaédrica de los átomos de Al^[6] y tetraédrica de los de Mg^[4], contrariamente a lo que cabría esperar de sus supuestos radios iónicos.

Esta descripción clásica basada en poliedros aniónicos *no ha ofrecido ninguna explicación racional de la estructura*. Sin embargo, la subred cationica $MgAl_2$, representada en la Figura 6.8a, reproduce la estructura de las fases cúbicas de Laves-Friauf (tipo $MgCu_2$) [12].

La subred $MgAl_2$ (Figura 6.8a y 6.8b) consta de una red 3D de tetraedros Al_4 que comparten todos sus vértices, formado grandes huecos (tetraedros truncados) en cuyo centro se alojan los átomos de Mg. La red 3D está representada en la Figura 6.8b y uno de los tetraedros truncados, centrado por Mg, se ha aislado en la Figura 6.8c.

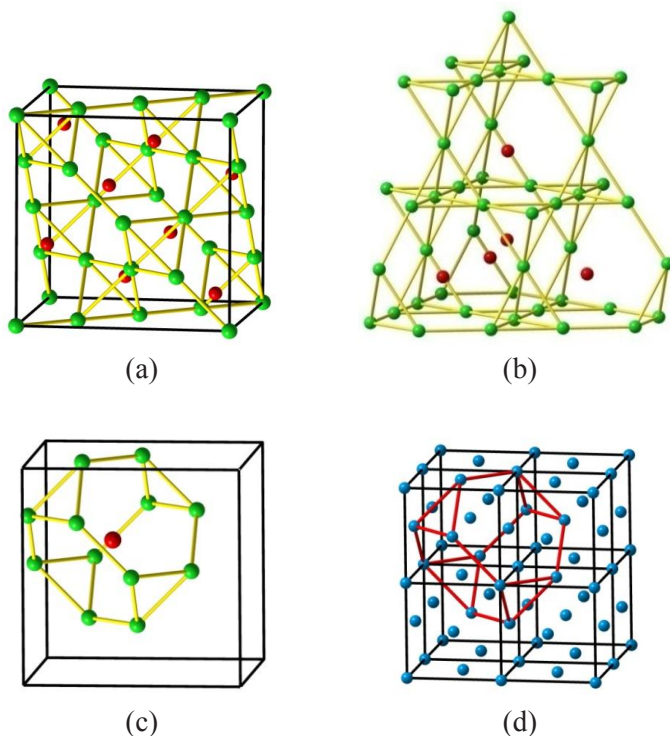


Figura 6.8. (a) Subred MgAl_2 de la espinela MgAl_2O_4 . Al: verde; Mg: rojo. (b) Dibujo tridimensional de la red 3D de tetraedros Al_4 que generan grandes tetraedros truncados donde se alojan los átomos de Mg. (c) Un tetraedro truncado MgAl_{12} aislado. (d) 8 celdillas unidad de fcc-Al. Los contactos Al-Al marcan uno de los poliedros Al_{12} como el representado en (c) Figuras modificadas de las publicadas por Isea *et al.*, [13].

Al comparar la subred MgAl_2 con la estructura fcc del Al elemental surgen dos hechos importantes [13]:

- 1) La celdilla de la espinela ($a = 8.08 \text{ \AA}$) duplica la del fcc-Al ($a = 4.04 \text{ \AA}$).
- 2) Las distancias Al–Al son idénticas a las del fcc-Al ($d = 2.86 \text{ \AA}$).

La razón de ambas coincidencias es doble: Por un lado, la subred de Al en MgAl_2O_4 es una superestructura de fcc-Al, en la que faltan la mitad de los átomos del metal. La subestructura ausente es igual a la que permanece. Por otro lado, la celdilla de fcc-Al dobla su valor ($a' = 2a$), pero manteniendo las distancias Al–Al. En la Figura 6.8d hemos representado 8 celdillas de fcc-Al y hemos unido aquéllos átomos que producen el tetraedro truncado de las espinelas. Cuando en esa superestructura, se eliminan la mitad de los átomos, se

obtiene la red 3D de tetraedros Al_4 (Figura 6.8b), idéntica a la de la espinela en la Figura 6.8a. Estos hechos nos dicen que, bajo la matriz de oxígeno, existe una nueva realidad física que merece ser explorada.

Es también sorprendente que las fases cúbicas de Friauf-Laves, tales como $GdAl_2$, $NdAl_2$, $CaAl_2$, etc., posean parámetros de celdilla similares al de $MgAl_2O_4$ (próximos a 8.00 Å) como si la preservación de la estructura del Al fuera un factor determinante de la estructura. Esta hipótesis también se basa en el hecho de que mientras $CaAl_2$ es tipo- $MgCu_2$ en condiciones normales, su homólogo $SrAl_2$ alcanza dicha estructura sólo bajo condiciones extremas de presión y temperatura con un parámetro ($a = 8.32$ Å) que es 0.24 Å mayor que el de $CaAl_2$ y con distancias Al-Al de 2.94 Å, frente a 2.86 Å en el metal. El mayor tamaño del átomo de Sr solo permite la estabilización de la estructura de Laves a altas presiones.

6.6. LAS DELAFOSSITAS $MAIO_2$ ($M = Cu, Ag, Au$) Y LAS ESTRUCTURAS TIPO α - $NaFeO_2$ DE LOS ÓXIDOS $M(RE)O_2$ ($M =$ Metal alcalino, $(RE) =$ Tierra Rara)

En las delafossitas, de fórmula $MAIO_2$ ($M = Cu, Ag, Au$) también se reproducen fragmentos de la estructura del aluminio metal [13]. Además, se conocen delafossitas de Ga, In, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm y Eu como se muestra en la Tabla 6.3. La estructura es hexagonal ($P6_3/mmc$, $Z = 2$), con parámetros $a = 2.86$, $c = 11.31$ Å y los átomos se localizan en las posiciones: Al en $(2a)$ (0, 0, 0), Cu en $(2c)$ ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{4}$) y O en $(4f)$ ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, 0.0851). De acuerdo con la Figura 6.9 la estructura delafossita admite dos descripciones:

- 1) Como capas de octaedros de oxígenos rellenos de Al que alternan con redes planas 3^6 de átomos de Cu.
- 2) Como aniones lineales O–Cu–O intercalados con redes planas 3^6 de Al.

De acuerdo con la Figura 6.9a, cuando se eliminan los átomos de oxígeno, el esqueleto resultante (AlCu) es un conjunto de redes planas 3^6 , en secuencia $ABACAB$ (Figura 6.9b). Lo importante es, sin embargo, que las redes 3^6 de Al ($d_{Al-Al} = 2.86$ Å) son realmente planos (111) de fcc-Al que proporcionan un nuevo ejemplo de cómo fragmentos de las estructuras elementales perviven en los compuestos.

Hay que subrayar que las redes de Cu, se acomodan a esta dimensión, alejándose de su valor en el Cu metal (distancias Cu-Cu de 2.56 Å). El diferente comportamiento de los átomos de Al y Cu no es banal y también ocurre

en otras delafossitas compuestas únicamente por metales de transición tales como CrCuO_2 y FeCuO_2 , con distancias $d_{\text{M-M}}$ de 2.97 y 3.00 Å respectivamente. Estos hechos representan un reto para la cristalografía que fue interpretado por Mattheiss [14] como el resultado de un aumento en la población de estados s y p de los átomos de los metales de transición como consecuencia de la contribución de los orbitales s y p de los ligandos. De esa forma se produce una transferencia de carga desde los orbitales $3d$ a los estados excitados $4s$ y $4p$ por mediación de los átomos de O. La contribución de los orbitales $4s$ y $4p$ del metal junto a los orbitales $2s$ y $2p$ del oxígeno se ha deducido de los cálculos de estructura de bandas APW [14].

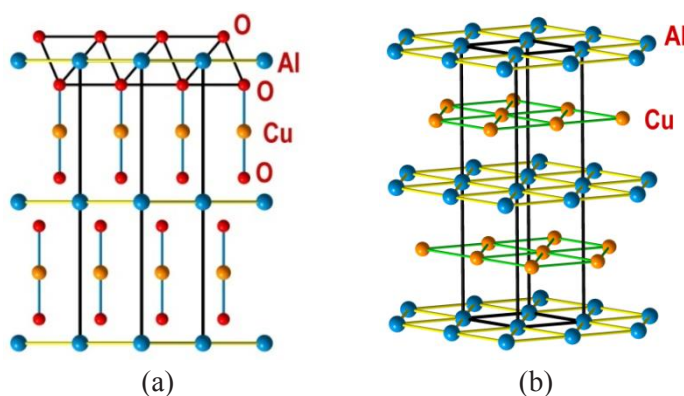


Figura 6.9. (a) Estructura de la delafossita CuAlO_2 vista en la dirección [110]. En la parte superior, se ha destacado la capa octaédrica de Al. En la mitad inferior se han destacado los aniones lineales O-Cu-O separados por capas 3^6 de Al. (b) Perspectiva de la secuencia $ABACA$ de capas 3^6 de Al y Cu.

También se ha sugerido que aunque el efecto de la covalencia sobre las propiedades magnéticas de los iones de metales de transición revela la existencia de una transferencia de densidad de carga y de spin del ion metálico a los ligandos, la transferencia neta de carga ocurre en la dirección opuesta [15]. Como consecuencia de esta transferencia de carga, los elementos $3d$ (cationes) se comportan estructuralmente, en los óxidos, como si fueran el primer elemento p tras la serie de transición, es decir, dan lugar a distancias M-M semejantes a las del Ga elemental, tal como fue observado por Vegas e Isea [16].

En la parte izquierda de la Tabla 6.3 hemos reunido los compuestos con estructura tipo delafossita, para mostrar la tendencia generalizada: los compuestos de Al, Ga, In, Tl, Sc, Y y Ln , preservan fragmentos de su estructura elemental.

Tabla 6.3. Constantes de celdilla (en Å) de los compuestos tipo delafossita junto a las distancias $M-M$ ($M = Al, Ga, In, Sc, Y, Ln$) en las capas 3^6 . $d(M-M)$ son las distancias más cortas en las fases fcc-, hcp- o tipo- La del metal padre. En los compuesto tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ los cationes (RE) reproducen las distancias $M-M$ de sus respectivos elementos. Compárense estos valores con los de la Tabla 6.5.

Delafossitas	Parámetros de celdilla $a \equiv d(M-M)$ en las redes planas 3^6	$d(M-M)$ en el metal padre	Compuestos del tipo NaFeO_2	$d(\text{RE-RE})$ en las redes planas 3^6	$d(\text{RE-RE})$ en las fases fcc o hcp
CuAlO ₂ AgAlO ₂ AuAlO ₂	$a = 2.86$ $a = 2.86$ $a = 2.89$	fcc-Al 2.86	NaScO ₂ KScO ₂ RbScO ₂	3.17 3.22 3.25	hcp-Sc 3.25 - 3.31
CuGaO ₂ AgGaO ₂ AuGaO ₂	$a = 2.98$ $a = 3.03$ $a = 3.04$	Ga 2.97 - 3.04	KYO ₂ RbYO ₂ CsYO ₂	3.46 3.48 3.52	hcp-Y $a = 3.56 - 3.64$
CuInO ₂ AgInO ₂ AuInO ₂	$a = 3.31$ $a = 3.35$ $a = 3.29$	bct-In 3.25 - 3.37	KLaO ₂ RbLaO ₂	3.70 3.74	La $a = 3.77$
CuScO ₂ AgScO ₂	$a = 3.22$ $a = 3.21$	hcp-Sc 3.25 - 3.31	KPrO ₂	3.64	Pr (tipo La) $a = 3.67$
CuYO ₂ AgYO ₂	$a = 3.52$ $a = 3.50$	hcp-Y $a = 3.56 - 3.64$	RbNdO ₂ CsNdO ₂	3.64 3.67	Nd (tipo La) $a = 3.65$
CuLaO ₂	$a = 3.83$	dhcp La (Tipo La) $a = 3.77$	RbSmO ₂	3.60	hcp-Sm $a = 3.65$
CuPrO ₂	$a = 3.75$	dhcp-Pr $a = 3.67$	RbEuO ₂	3.57	hcp-Eu $a = 3.41$
CuNdO ₂	$a = 3.71$	dhcp -Nd $a = 3.65$	RbGdO ₂	3.55	hcp-Gd $a = 3.56-3.63$
CuSmO ₂	$a = 3.66$	hcp-Sm $a = 3.65$	KErO ₂	3.43	hcp-Er $a = 3.47-3.56$
CuEuO ₂	$a = 3.63$	hcp-Eu $a = 3.41$			

Las estructuras tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ guardan relación con la estructura delafossita pero difieren en que, en $\alpha\text{-NaFeO}_2$, los cationes monovalentes no presentan coordinación lineal sino que también forman capas octaédricas semejantes a las de los metales trivalentes. El resultado es una superestructura del tipo NaCl en la dirección [111] en la que los átomos de Na y Fe se segregan en capas 3^6 que alternan en secuencia $ABCABC$. Según los datos de la Tabla 6.3, las distancias (RE-RE) son equivalentes a las del metal original, controlando así las dimensiones de la estructura y reproduciendo las capas 3^6 de las fases fcc, hcp y tipo- La de las tierras raras.

6.7. LA SUBESTRUCTURA AIH DEL RUTILOIDE AIOOH

La estructura del rutiloide AlOOH ($P2_1nm$, $a = 4.713 \text{ \AA}$, $b = 4.222 \text{ \AA}$, $c = 2.832 \text{ \AA}$), sintetizado a 18 GPa y 1273 K, se ha representado en la Figura 6.10a. Su estructura, semejante a la de InOOH , es una distorsión ortorrómbica del rutilo. Su similitud con el rutilo puede explicarse porque ambos compuestos, AlOOH e InOOH son isoelectrónicos con los compuestos tipo rutilo, stishovita (HP-SiO_2) y casiterita (SnO_2), respectivamente. En AlOOH los átomos de Al están configurados en forma de redes planas rectangulares de dimensiones $4.22 \times 2.83 \text{ \AA}$ que corresponderían a planos (110) de fcc-Al ($4.04 \times 2.86 \text{ \AA}$), pero AlOOH también puede describirse en base a la subestructura AIH que es del tipo NaCl fuertemente distorsionada en la que el valor promedio de los tres ejes de la celdilla es $a = 4.96 \text{ \AA}$ (Figura 6.10b).

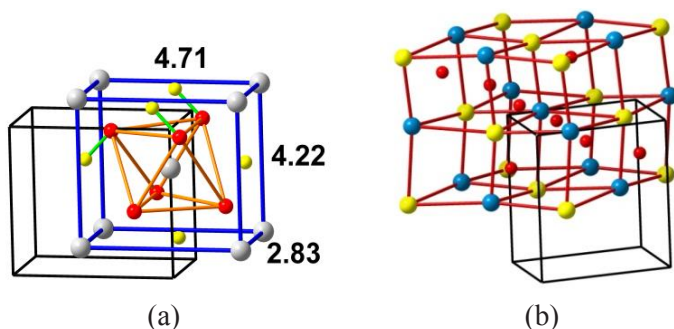


Figura 6.10. Estructura de la fase alta presión de AlOOH , isoestructural con InOOH e isoelectrónico con la stishovita (HP-SiO_2). Ambas son distorsiones ortorrómbicas del rutilo. En (a) se ha dibujado una celdilla rutiloide que contiene el octaedro central AlO_6 formado por tres OH y tres O. Al: gris, O: rojo, H: amarillo. (b) Interpretación alternativa en términos de una red distorsionada tipo NaCl formada por la subred AIH. Sólo se han representado los átomos de O correspondientes a los grupos OH. Al: gris, H: amarillo, O: rojo.

Tabla 6.4. Constantes de celdilla de los compuestos isoestructurales implícitos en la fase alta presión de AlOOH (rutiloide). Todos los compuestos adoptan la estructura tipo NaCl (ver Figura 6.10).

$\text{Al}(\text{OH})^{2+} \equiv (\text{AlH})^{2+}$	II- $\text{Na}(\text{OH})$, $T > 566 \text{ K}$	NaF	NaH
$a = 4.96 \text{ \AA}$	$a = 5.10 \text{ \AA}$	$a = 4.63 \text{ \AA}$	$a = 4.88 \text{ \AA}$

Tanto la estructura como la celdilla unidad promediada ($a = 4.96 \text{ \AA}$) admiten una interpretación simple; si admitimos que en $\text{AlO}(\text{OH})$ los átomos de Al donan dos de sus tres electrones de valencia al átomo de O, podemos establecer las

equivalencias formales $[Al^{2+}O^{2-}(OH)] \equiv [\Psi-Na\Psi-Ne(OH)] \equiv \Psi-[NaNeF]$ que nos llevaría a contemplar estos compuestos como $Al(OH)^{2+} \equiv Na(OH) \equiv NaF$ rellenas de O^{2-} (Ne). Así, la subred $Al(OH)^{2+}$ sería isoelectrónica y equivalente a NaF y NaOH. Lo sorprendente es que tales relaciones no son meras transferencias formales de electrones sino que conllevan una similitud estructural y métrica, como reflejan los datos de la Tabla 6.4. Obsérvese que el valor medio de las celdillas de II-Na(OH), NaF y NaH (4.87 Å) casi iguala al de la celdilla de AlOOH (4.96 Å).

6.8. LOS ÓXIDOS BINARIOS DE LAS TIERRAS RARAS

La mayoría de estos óxidos poseen estequiometrías MO , M_2O_3 y MO_2 y sus subestructuras cationicas están relacionadas con las de los correspondientes metales [17]. De estos últimos, se conocen las fases hcp, dhcp (empaquetamiento hexagonal compacto doble, tipo α -La), fcc y bcc. Algunas de estas fases son metaestables a P y T ambiente, obteniéndose o bien por congelación brusca o bien a altas presiones y temperaturas. Tanto los óxidos como las estructuras elementales están recopilados en la Tabla 6.5 junto a los parámetros de sus celdillas fcc que están marcados en rojo en la columna 2, los de las fases bcc igualmente en rojo en la columna 5 y los parámetros a y c de la celdilla hcp en la columna 6. La fase tipo α -La no se han consignado al ser una alternancia de bloques hexagonales y cúbicos.

Del análisis estructural de GdO , Gd_2O_3 y GdO_2 se pueden extraer conclusiones inesperadas. Hemos advertido anteriormente que muchos nitruros y carburos se han tenido tradicionalmente por compuestos intersticiales en los que el pequeño tamaño asignado a los átomos de C y N no alteraría la red metálica. Esta línea de pensamiento, duramente criticada por OKH [18], considera sin embargo que el átomo de O, vecino del C y del N, no podría formar compuestos intersticiales “*por ser un anión voluminoso*”. En consecuencia, los átomos de O no podrían ocupar esos intersticios sin modificar substancialmente la estructura del metal. A continuación veremos que esta vieja idea no se ajusta a los datos experimentales de la Tabla 6.5.

6.8.1. Los monóxidos MO

Los datos listados en la Tabla 6.5 muestran la existencia de monóxidos (MO) ($M = Sc, Y, La-Gd$). Con la excepción de GdO que cristaliza con la estructura tipo ZnS, todos los monóxidos son del tipo NaCl. SmO presenta el dimorfismo ZnS-NaCl. De ellos, solamente ScO (tipo NaCl) y SmO (tipo ZnS) son estables a T ambiente (rt). El resto son fases obtenidas lejos del equilibrio, o bien a alta presión (hp) o en película delgada (tf = thin film).

Estos datos están recogidos en la columna 2 de la Tabla 6.5 que contiene los tipos estructurales de los monóxidos de las (RE) así como sus constantes de cel-

dilla unidad. Debajo se han incluido en rojo los parámetros de los respectivos metales padre. Las constantes de celdilla del metal y del óxido solo difieren ~ 3-4 %. Recordemos que en ambas fases de los monóxidos (NaCl o ZnS) el metal posee un empaquetamiento fcc en el que los oxígenos ocupan todos los huecos octaédricos (tipo NaCl) o ½ de los tetraédricos (tipo ZnS) y que el oxígeno a penas altera la red metálica, *puediendo considerarlos también como compuestos intersticiales*.

Esta idea concuerda con el hecho de que el nitruro intersticial GdN, también posea una estructura tipo NaCl si bien su parámetro de red, comparable al de GdO, sufre una contracción de tan solo 0.42 Å respecto al de fcc-Gd. Aquí conviene recordar la contracción similar sufrida por la red fcc-Ca en CaF₂ así como la severa contracción de dicha red en CaO que fueron discutidas en el Capítulo 3.

Finalmente, hay que mencionar que EuO forma una fase tipo CsCl a P > 50 GPa, con un parámetro de celdilla de $a = 2.83$ Å. Puesto que las fluoritas tales como PrO₂ contienen cubos alternos PrO₈ (ver Figura 6.11c), cabría esperar que la celdilla unidad de los óxidos (RE)O₂ (tipo CaF₂) tuvieran un parámetro doble del de la fase tipo CsCl en EuO. Los datos consignados en la columna 7 de la Tabla 6.5 confirman esta hipótesis.

Tabla 6.5. Valores de las constantes de celdilla (en Å) de los óxidos de las Tierras Raras. La segunda columna recoge los datos estructurales de los monóxidos (RE)O. Las columnas 3-6 recogen los valores de las constantes de celdilla de las fases A, B, C e $Im\bar{3}m$ de los sesquióxidos (RE)₂O₃. La última columna recoge los valores de la celdilla de las fases tipo fluorita (RE)O₂. Todas las fluoritas, excepto CeO₂, son fases lejos del equilibrio, estables solo en forma de capas delgadas. Los valores en rojo se refieren a las constantes de celdilla de las fases del elemento correspondiente. También las fases tetragonales $P4/nmm$ de GdO₂ y EuO₂ sólo son estables en capa delgada. CeO₂ posee además una fase tipo cotunnita (PbCl₂).

Legendas: fcc- cúbico centrado en las caras; hcp: empaquetamiento hexagonal compacto; bcc: cúbico centrado en el cuerpo; tf: capa delgada; rt: temperatura ambiente; hp: alta presión. Los números en rojo denotan los parámetros de celdilla unidad.

RE	(RE)O	C-(RE) ₂ O ₃ $Ia\bar{3}m$	B-(RE) ₂ O ₃ $C2/m$	(RE) ₂ O ₃ $Im\bar{3}m$	A-(RE) ₂ O ₃ $P\bar{3}m$ hcp; a, c	(RE)O ₂ $Fm\bar{3}m$
Sc	NaCl 4.45-rt fcc-4.54	$a = 9.80$			3.31; 5.27	
Y	fcc-4.11	$a = 10.60$	$b = 3.48$	bcc-4.11	3.81 6.09 3.65; 5.63	

RE	(RE)O	$C-(RE)_2O_3$ $Ia\bar{3}m$	$B-(RE)_2O_3$ $C2/m$	$(RE)_2O_3$ $Im\bar{3}m$	$A-(RE)_2O_3$ $P\bar{3}m$ hcp; a, c	$(RE)O_2$ $Fm\bar{3}m$
La	NaCl 5.14-hp fcc-5.30	$a = 11.25$	$b = 3.72$	$a = 4.51$ bcc-4.25	3.94 6.13 3.73; 6.05	
Ce*	NaCl 5.08-hp fcc-5.15	11.16		bcc-4.12	3.89 6.06 3.68; 5.90	5.42
Pr	NaCl 5.03-hp fcc -4.82-hp	11.15	3.72		3.85 6.01 3.67; 5.91	5.40*
Nd*	NaCl 5.00-hp fcc-5.18	11.07	3.69	4.40 bcc-4.13	3.83 6.01 3.66; 5.90	
Sm	NaCl 4.94-hp 5.15 ZnS-rt fcc-5.16	10.92		4.34 bcc-4.07	3.75 5.79 3.65; 5.86	
Eu	NaCl 5.14-rt	10.84	3.60	bcc-4.60	3.72 5.83	EuO₂-tf P4/nmm
Gd	ZnS 5.24-tf fcc-5.40	10.82	3.57	4.31 bcc-4.06	3.60; 5.88	GdO₂-tf P4/nmm
Tb	fcc-5.20	10.72	3.54	4.27 bcc -4.02	3.86 6.13 3.60; 5.70	5.22*
Dy	fcc-5.18	10.65	3.52	4.25 bcc-3.98	3.86 6.17 3.59; 5.64	5.21*
Ho	fcc-5.15	10.60	3.48	bcc-3.96	3.58; 5.62	5.18*
Er	fcc-5.09	10.54	3.46	bcc-3.94	3.78 6.05 3.55; 5.60	5.15*
Tm	fcc-5.06	10.48	3.45	bcc-3.92	3.54; 5.55	5.12*
Yb	NaCl 4.88 hp fcc-5.48	10.43	3.42	bcc-4.02	3.88; 6.28	5.11*
Lu		10.39	3.38	bcc-3.90	3.50; 5.55	5.11*

6.8.2. Los dióxidos MO_2 y los sesquióxidos M_2O_3

Los dióxidos $(RE)O_2$ se encuentran tabulados en la columna 7 de la Tabla 6.5. Los marcados en negro son tipo- CaF_2 . El único compuesto estable en condiciones normales es CeO_2 . Los demás sólo se han obtenido en forma de capas delgadas. Los dióxidos EuO_2 y GdO_2 , también se han aislado como películas delgadas, con una estructura tetragonal $P4/nmm$ del tipo $CuSb_2$ que será discutida en una sección posterior.

El polimorfismo de los sesquióxidos $(RE)_2O_3$ está reflejado en las columnas 3 a 6 de la Tabla 6.5. De las cuatro fases conocidas, la fase cúbica C- Gd_2O_3 ($Ia\bar{3}$; tipo bixbyita) es la estructura estable en condiciones normales y, a temperaturas crecientes, sufre las transiciones $Ia\bar{3} \rightarrow C2/m \rightarrow Im\bar{3}m \rightarrow P\bar{3}m$.

En la estructura bixbyita C- Gd_2O_3 ($Ia\bar{3}$) la subestructura de Gd es una distorsión de fcc-Gd. Los átomos de O ocupan $\frac{3}{4}$ partes de los huecos tetraédricos como muestra la Figura 6.11b. Este hecho, junto a la distorsión de la subestructura fcc-Gd, produce una superestructura que dobla el valor del eje a_{fcc} . ($a_{fcc} = 5.41 \text{ \AA}$, $a = 10.82 \text{ \AA}$ en C- Gd_2O_3), de forma que la estructura de fcc-Gd pervive en Gd_2O_3 . Es interesante señalar que la estructura C- Gd_2O_3 se podría generar idealmente añadiendo 2 átomos de O a la estructura metaestable (tipo ZnS) de GdO (ver Tabla 6.5; columna 1 y Figura 6.11b). La adición de otros 2 átomos de O a la estructura bixbyita rellenaría todos los huecos tetraédricos de la red de fcc-Gd, dando lugar a la estructura tipo CaF_2 de la columna 7. Las tres estructuras, blenda, bixbyita y fluorita se han representado en la Figura 6.11.

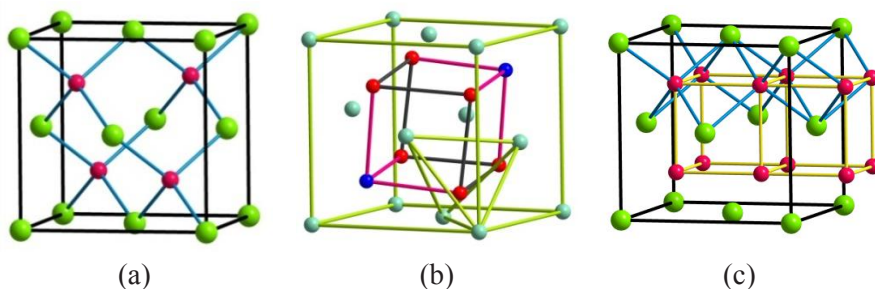


Figura 6.11. Tres ordenamientos fcc del metal (RE) con diferente ocupación de átomos de O. (a) La estructura tipo ZnS de algunos monóxidos como GdO en los que los átomos de O ocupan $\frac{1}{2}$ de los tetraedros Gd_4 . (b) $\frac{1}{8}$ de la celdilla unidad de la estructura tipo bixbyita C- Gd_2O_3 . La figura muestra la distorsión respecto a la fluorita representada en (c) Los $\frac{3}{4}$ de los tetraedros ocupados están dibujados en rojo. Las

vacantes de oxígeno en azul. En la parte inferior, se ha resaltado un tetraedro OGd_4 . (c) La estructura tipo fluorita de GdO_2 , con todos los tetraedros Gd_4 ocupados por O. Los cubos O_8 se han marcado con líneas amarillas.

Podemos decir que la estructura C- Gd_2O_3 *es intermedia entre la blenda y la fluorita*, pero no solo desde el punto de vista estequiométrico sino también estructural. Según las tres estructuras de la Figura 6.11, las transformaciones $ZnS \rightarrow$ bixbyite $\rightarrow CaF_2$ podrían ocurrir idealmente *añadiendo átomos de oxígeno a una misma matriz que permanece constante en el proceso*. Esta transformación no es una mera conjetura conceptual como se suele describir en la mayoría de los textos de Química Estructural. De hecho, la estructura tipo bixbyita se ha descrito tradicionalmente como una fluorita con defectos ($Gd_2[O_3\Box]$) como muestra la Figura 6.11b. A este respecto, recomendamos la lectura del artículo de Vegas e Isea [17], sobre el tratamiento general de los óxidos de las Tierras Raras, así como el de Vegas *et al.* [19] en el que la estructura C- Gd_2O_3 (tipo bixbyita) ha sido analizada de manera exhaustiva. Compárense también la escasa variación de la celdilla unidad fcc de las tierras raras (RE) al aumentar el contenido de O (Tabla 6.6).

Los restantes sesquióxidos siguen la misma tendencia al mantener la estructura de otras fases del correspondiente metal. Las fases monoclinicas B se han obtenido para Ln_2O_3 ($Ln = Sm, Eu, Tb$). El ordenamiento catiónico es una distorsión de la estructura tipo α -La (dhcp) en la que algunas de las distancias se acortan hasta valores de alrededor de 3.30 Å mientras otras se alargan hasta valores de ~ 3.80 Å. El valor promedio oscila entre 3.65 y 3.72 Å coincidiendo, dentro de un 2%, con los valores de las correspondientes distancias de las fases hcp listadas en la columna 6 de la Tabla 6.5. Hay que subrayar el comportamiento anómalo del Eu.

La fase $Im\bar{3}m$ (tipo W) se conoce para los elementos La, Nd, Sm, Gd, Tb y Dy. Su estructura *bcc* pervive en el óxido, pero como puede verse en la columna 5 de la Tabla 6.5, la celdilla unidad del óxido $(RE)_2O_3$ está ligeramente dilatada. Estos óxidos binarios tienen sus análogos en las perovskitas $(RE)AlO_3$ en los que la subred $[(RE)Al]$ también coincide con la de la correspondiente aleación $(RE)Al$, según datos aportados en [20]. Ambas familias de óxidos difieren, sin embargo, en que, en las perovskitas los átomos de O forman octaedros alrededor de los átomos de Al, mientras que en los sesquióxidos binarios, los átomos de O están desordenados en la posición (24g) del grupo espacial $Im\bar{3}m$.

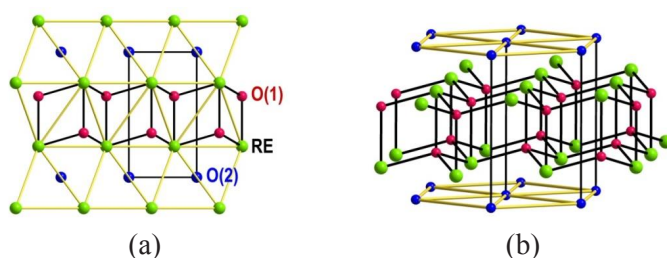


Figura 6.12. (a) Estructura $P\bar{3}m$ de $(RE)_2O_3$ proyectada a lo largo del eje a . Los átomos de tierra rara (RE) forman un empaquetamiento hcp. Los átomos de O(2) (azules) ocupan capas alternas de octaedros. Los átomos de O(1) (rojos) ocupan todos los huecos tetraédricos de las capas intermedias. (b) Visión de la estructura como bicapas $(RE)O(1)$ separadas por redes 3^6 de O(2). Estas bicapas son semejantes a las de $[Al_2Si_2]$ en $CaAl_2Si_2$,

En las fases trigonales ($P\bar{3}m$), los cationes (RE), representados como esferas verdes en la Figura 6.12a mantienen tanto la estructura hcp como las dimensiones ligeramente expandidas de los metales. Los valores están recogidos en la columna 6 de la Tabla 6.5. Los átomos (RE) se sitúan en $(2d)$ ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.2467$), O(1) en $(2d)$ ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0.647$) y O(2) en $(1a)$ (0, 0, 0). Distintos aspectos de la estructura se han reflejado en la Figura 6.12. En la estructura hcp de (RE), los átomos de O(2) (esferas azules en la Figura 6.12a) ocupan capas de octaedros que alternan con capas en las que todos los tetraedros están ocupados por los átomos de O(1) (esferas rojas en la Figura 6.12a). En las bicapas tetraédricas las secuencias de átomos (RE)–O(1)–(RE) están conectadas por líneas negras (Figura 6.12b) y producen el mismo patrón que en $CaMg_2N_2$ y que en la fase de Zintl $CaAl_2Si_2$.

6.9. LA FASE TETRAGONAL ($P4/nmm$) DE GdO_2 Y LAS ESTRUCTURAS DE Gd

La estructura tetragonal de GdO_2 ($P4/nmm$, $a = 3.940 \text{ \AA}$, $c = 6.760 \text{ \AA}$) tiene un especial interés y por ello la analizamos separada de los otros óxidos [21]. La estructura es tipo $CuSb_2$ (Figura 6.13a) en la que los átomos de Gd junto a los de O(1) situados en $2a$ ($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$), forman bloques del tipo PbO, separados por bicapas de átomos de O(2). Estos últimos conforman fragmentos de una red bcc. A su vez, los átomos de Gd, conectados con líneas azules en la Figura 6.13b, forman bicapas 4^4 con distancias $a = 4 \times 3.94 \text{ \AA}$ y distancias entre capas $d = 4 \times 3.72 \text{ \AA}$. Dichas bicapas están dibujadas en perspectiva en la Figura 6.13c. Si aislamos uno de los bloques formados por Gd y O(1), vemos que se trata de la mitad de una celdilla tipo fluorita como puede constatarse al comparar la Figura 6.11c (fluorita) con la Figura 6.13d (GdO_2).

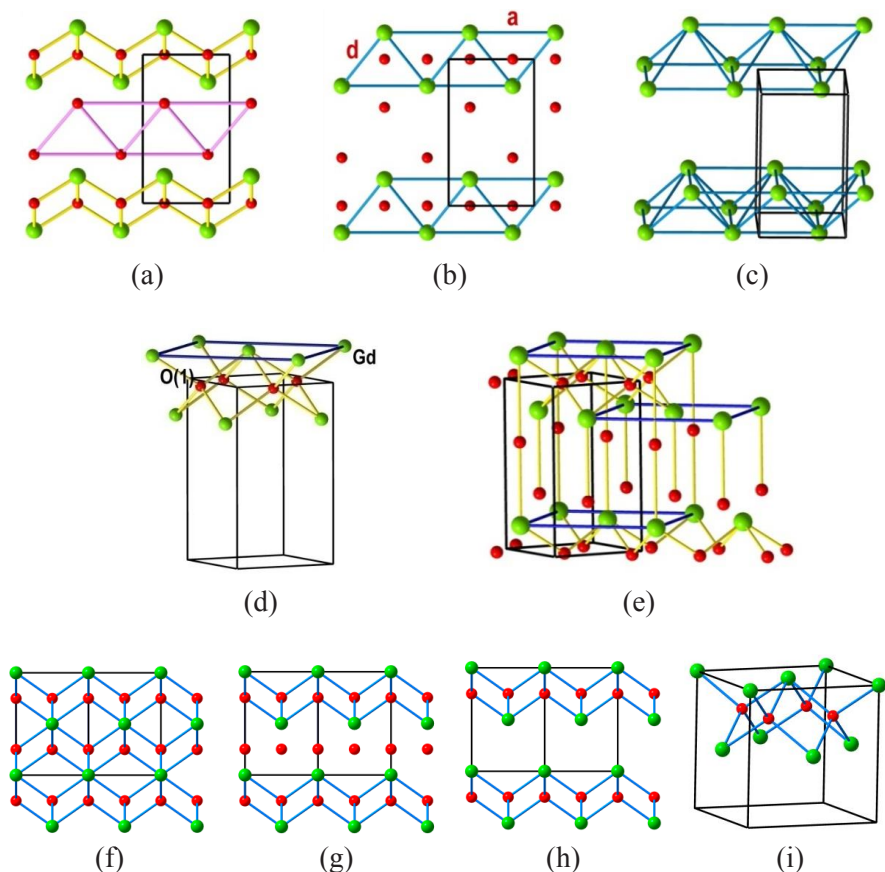


Figura 6.13. (a) La estructura tetragonal de GdO_2 (tipo CuSb_2 o NaAlSi) proyectada sobre el plano bc . Gd: verde, O: rojo. La subred $\text{GdO}(1)$ forma un esqueleto tipo PbO con los átomos de O en el centro de tetraedros Gd_4 . Los átomos de O(2) (unidos por líneas rosas) separan los bloques $\text{GdO}(1)$. (b) La misma proyección que en (a) pero resaltando el esqueleto de Gd con líneas azules. Las distancias a y d definen esos bloques como fragmentos de las fases fcc y bcc del Gd elemental de acuerdo con los datos de la Tabla 6.5. (c) Los mismos fragmentos de Gd dibujados en perspectiva para mostrar su similitud con la estructura del metal. (d) Un fragmento $\text{GdO}(1)$ que muestra su semejanza con la estructura tipo PbO . (e) Estructura completa de GdO_2 en la forma de bloques interconectados del tipo PbO . (f) Una estructura tipo anti-fluorita $M_2\text{O}$ proyectada sobre (110). M : verde, O: rojo. (g) La misma estructura tras eliminar algunos enlaces $M\text{-O}$ para aislar dos bloques tipo PbO intercalados por una capa de átomos de O. (h) La misma representación que en (g) sin la capa central de O. (i) Perspectiva de uno de los bloques tipo PbO . Reproducido en parte de Vegas [21]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Su similitud con la estructura anti-fluorita es más evidente si nos fijamos en las Figuras 6.13f a 6.13i, que son una secuencia de imágenes basadas en la estructura anti-fluorita M_2O (Figura 6.13f) proyectada sobre el plano (110). Si en ella, eliminamos parte de los enlaces $M-O$, obtenemos el dibujo de la Figura 6.13g en el que dos bloques de composición (MO) (tipo PbO) quedan separados por un plano de átomos de O (esferas rojas). La eliminación virtual de esa capa monoatómica separa dos bloques del tipo PbO (Figura 6.13h). Uno de ellos se ha dibujado en perspectiva en la Figura 6.13i. Ahora, si la capa monoatómica roja de la Figura 6.13g se desdoblara en dos capas, obtendríamos la estructura completa de GdO_2 que se ha representado en proyección en la Figura 6.13a y en perspectiva en la Figura 6.13e.

Su relación con las estructuras del Gd elemental es evidente según muestran los datos de la Tabla 6.6. Los fragmentos de Gd de las Figuras 6.13b y 6.13c son, de hecho, dos planos (200) de cualquiera de las fases cúbicas del Gd (fcc y bcc) y las dimensiones de las capas 4^4 (3.94 Å) son comparables a las de las fases fcc o bcc, pues son casi coincidentes con el valor promedio de ambas (3.94 Å) (véase la columna 3 de la Tabla 6.6). Las distancias d entre átomos de capas contiguas, también son similares a las del metal, de forma que podríamos considerar esos fragmentos como un plano (100) de una red fcc ($a' = 5.57$; $a = 3.94$) cuyo plano adyacente (200), en ausencia de continuidad, se aproxima ligeramente al plano (100) respecto a la estructura fcc.

Los valores de la Tabla 6.6 evidencian que el valor de las distancias d in GdO_2 ($d = 3.72$ Å) casi igualan al valor promedio de las distancias equivalentes de las estructuras fcc y bcc (3.67 Å). Otro hecho importante de esta estructura es que, a pesar de su estequiometría, GdO_2 no adopta la estructura tipo fluorita sino la del tipo $CuSb_2$ (o $NaAlSi$).

Tabla 6.6. Parámetros de celdilla a y distancias Gd-Gd d (en Å) en las fases cúbicas de Gd así como en los compuestos GdN , GdO , $C-Gd_2O_3$ y GdO_2 ($P4/nmm$). El valor de $a' = a \times \sqrt{2}$ es el valor derivado de una celda fcc en una red plana 4^4 . [17, 19].

fcc-Gd	bcc-Gd fase ht	promedio fcc-bcc	GdO_2 ($NaAlSi$)	GdN ($NaCl$)	GdO (ZnS)	$C-Gd_2O_3$ ($bixbyita$)
$a = 5.40$ $d = 3.90$	$a = 4.06$ $d = 3.52$	($a' = 5.43$) $a = 3.94$ $d = 3.71$	($a' = 5.57$) $a = 3.94$ $d = 3.72$ $d_{Gd-O} = 2.32$ lámina delgada	$a = 4.98$ $d = 3.54$ $d_{Gd-N} = 2.49$	$a = 5.24$ $d = 3.70$ $d_{Gd-O} = 2.27$ lámina delgada	$a = 10.82$ $d = 3.77$ $d_{Gd-O} = 2.31$

En la Tabla 6.6 también hemos incluido los datos estructurales de GdN (tipo NaCl), GdO (tipo ZnS) y Gd₂O₃ (tipo bixbyita) (columnas 5-7). GdN y GdO, mantienen la estructura fcc del Gd metal, aunque en GdN, la red metálica se contrae desde $a = 5.40$ en Gd hasta $a = 4.98 \text{ \AA}$ en el nitruro.

6.10. LA ESTRUCTURA TETRAGONAL DE YbOOH Y fcc-Yb ELEMENTAL

En esta sección vamos a discutir la estructura de YbOOH y su relación con la de fcc-Yb tal como fue avanzada por Vegas e Isea [16]. A temperatura ambiente Yb es fcc con una celdilla más expandida que la de otros elementos de la serie de los Ln, pero a $T > 573 \text{ K}$ el Yb se transforma en bcc y, a alta presión, en hcp.

El oxihidróxido YbOOH es dimorfo: la fase monoclinica ($P2_1/m$) es estable en condiciones ambientales y la fase tetragonal ($P\bar{4}2_1m$) se ha obtenido, por vía hidrotermal, a 5 GPa y 800° C. Esta fase es un 5% más densa que la fase monoclinica [22]. También se han obtenido compuestos isoestructurales de Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Los parámetros de celdilla de las fases de Yb y de YbOOH están recogidos en la Tabla 6.7.

La estructura tetragonal de YbOOH está proyectada en la Figura 6.14a. La subestructura de Yb es una estructura de fcc-Yb con una doble distorsión: La primera es una deformación trapezoidal de las redes planas 4⁴ que forman los planos (001) de la red metálica. Uno de esos trapecios se ha sombreado en la Figura 6.14a. La segunda deformación ocurre al romperse la constancia del espaciado de los planos (002) de la celdilla fcc. En YbOOH, ese espaciado no es constante ($c/2$) sino que dos planos “se aproximan” a valores de $d = 0.40 \times c$, haciendo que los planos alternos “se separen” a una distancia $d = 0.60 \times c$. Sin embargo, el eje de la celdilla permanece “constante”.

Tabla 6.7.- Parámetros de celdilla y distancias más cortas Yb-Yb (en Å) en YbOOH ($P\bar{4}2_1m$) y en las estructuras elementales del Yb (fcc, hcp, bcc). Los valores de la última columna reflejan las dimensiones del prisma sombreado en la Figura 6.14.

YbOOH ($P\bar{4}2_1m$)	fcc-Yb d (Yb-Yb)	hcp-Yb	bcc-Yb d (Yb-Yb)	Prisma bct Base trapezoidal
$a = 5.46; c = 5.33$ promedio $a' = 5.42$	$a = 5.47$ $d = 12 \times 3.88$	$a = 3.88$ $c = 6.28$		3.39, 4.34 2×3.89 Promedio 3.88
			$a = 4.02$ $d = 8 \times 3.48$	4×3.48 4×4.22

Ambas distorsiones se muestran en las Figuras 6.14b y 6.14c. En la primera, los átomos de Yb denominados como **V**, formarían los vértices de la nueva celdilla pseudo-cúbica, mientras que los denominados como **F**, corresponderían a los que centran las caras en la celda fcc. Estos átomos no estarían a cotas de $z = 0.5$, sino a coordenadas $z = 0.40$. La celdilla tetragonal (bct), implícita en la estructura fcc, está representada en perspectiva en la Figura 6.14c y corresponde a la zona sombreada en la Figura 6.14a. En ella puede verse el desplazamiento del átomo central hacia la base inferior del prisma ($z = 0.40$), alejándose así de la base superior ($d = 0.60 \times c$).

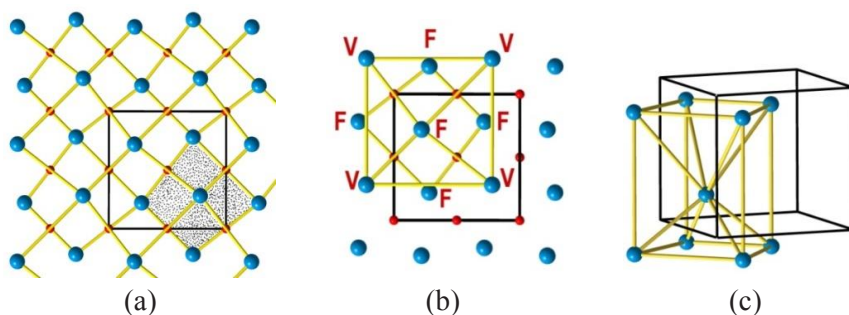


Figura 6.14. (a) Estructura tetragonal de YbOOH proyectada en el plano ab . Los átomos de Yb (azul) están enlazados para resaltar la distorsión trapezoidal de la red 4^4 de la estructura de fcc-Yb. Las esferas rojas representan átomos de O. Los aniones OH se han omitido. La zona sombreada corresponde a una red 4^4 . (b) La misma proyección que en (a) en donde se ha dibujado con líneas amarillas la celdilla fcc distorsionada. Las letras **V** indican los vértices y las **F** los átomos que centrarían las caras, que están desplazados de su posición ideal ($z = 1/2$) hasta $z = 0.40$. (c) Perspectiva del prisma bct, implícito en una estructura fcc. Las bases trapezoidales están sombreadas en (a). El átomo central está desplazado hacia la base inferior ($z = 0.40$).

Las distancias Yb-Yb que conforman el prisma bct y las del Yb elemental se han recogido en la columna 5 de la Tabla 6.7. El promedio de los cuatro lados del trapecio sombreado es de 3.88 \AA , igual al valor del prisma equivalente en fcc-Yb (ver columna 2). Las distancias del átomo central a los átomos de la base inferior ($4 \times 3.48 \text{ \AA}$) se corresponden con las distancias equivalentes en la fase bcc-Yb (ver Tabla 6.7) y evidencian una vez más que las distorsiones son concertadas, es decir, las bases sombreadas son distorsiones trapezoidales de los planos 4^4 de fcc-Yb y el desplazamiento del átomo central hacia la base inferior trata de formar un fragmento de la celdilla bcc (columnas 4 y 5 de la Tabla 6.7).

El valor de las 4 distancias del átomo central a la base superior es de 4.22 Å y a la base inferior es de 3.48 Å. Su valor promedio es de 3.85 Å (comparable a 3.88 Å en fcc-Yb): una prueba adicional de las distorsiones concertadas. Los valores de la Tabla 6.7 indican que dos fases elementales del Yb están reflejadas en la estructura del YbOOH.

6.11. LA ESTRUCTURA DEL RUTILO TiO_2 Y hcp-Ti

El mineral rutilo, la fase estable de TiO_2 en condiciones ambientales, es el arquetipo de otros 600-700 compuestos isoestructurales. Su estructura es tetragonal ($P4_2/mnm$, $Z = 2$) con parámetros de celdilla $a = 4.68$, $c = 2.96$ Å. Los átomos de Ti ocupan las posiciones (2a) (0, 0, 0) y los átomos de O las (4f) ($x, x, 0$; con $x = 0.3040$). El ordenamiento cationico consiste pues en una celdilla tetragonal centrada en el cuerpo en la que los átomos de Ti poseen coordinación octaédrica tal como se representa en la Figura 6.15a. Las distancias del átomo central a los 8 vértices son $d = 8 \times 3.569$ Å.

La relación de la estructura del rutilo con la de hcp-Ti es evidente si comparamos las Figuras 6.15b y 6.15c, tal como fue avanzado en [3]. La Figura 6.15b muestra que los planos (100) del rutilo formados por una red rectangular 4^4 con dimensiones de 2.96×4.68 Å y que son idénticos a los planos (300) de hcp-Ti (2.96×4.60 Å) representados en la Figura 6.15c.

Si consideramos las distancias de segundos vecinos en la estructura de hcp-Ti, podríamos proponer un mecanismo por el cual la estructura de Ti metálico se transformaría en la subred de Ti en TiO_2 . Esta transformación se puede visualizar en la Figura 6.15d, en la que hemos representado una celdilla unidad de hcp-Ti. Como vemos, consiste en un prisma hexagonal centrado en ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$) en el que cada átomo de Ti posee 12 primeros vecinos a distancias de 2.96 Å. En la Figura 6.15d hemos mantenido solo 2 de los 12 contactos del átomo de Ti que centra la celdilla. Esas 2 distancias se han señalado con la letra d . Ahora, si en esa celdilla, la cara posterior formada por los 4 átomos marcados como **P**, se moviera como marca la flecha curvada, hasta hacer que los átomos **P** se eclipsen con los átomos **A** de la cara anterior (Figura 6.15d), lograríamos una celdilla ortorrómbica de átomos de Ti como la de la Figura 6.15a.

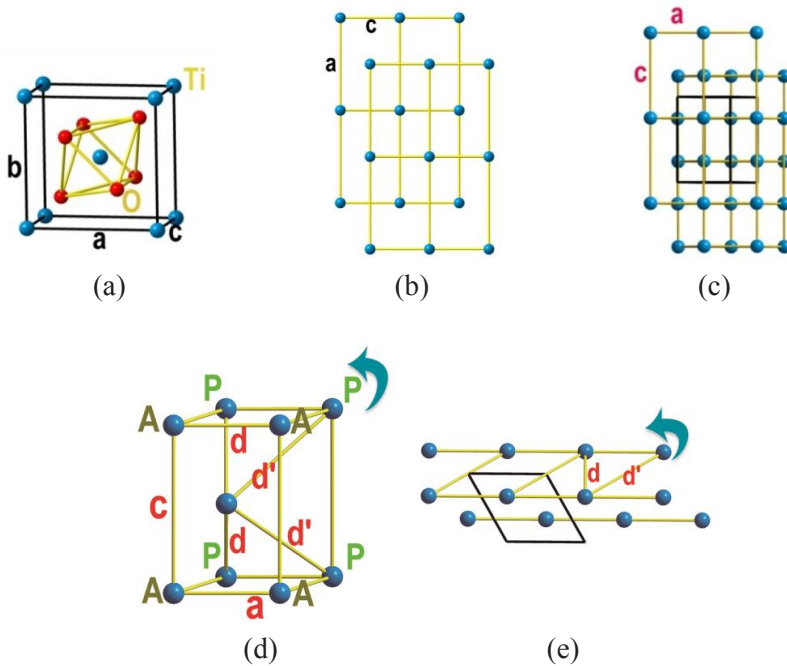


Figura 6.15. (a) Celdilla unidad tetragonal del rutilo TiO_2 proyectado próximo al plano ab . Ti: azul, O: rojo. (b) La subred de Ti en el rutilo proyectada sobre el plano (100). Está formada por redes planas rectangulares 4^4 de átomos de Ti. (c) Estructura de hcp-Ti vista a lo largo de [110] que pone de manifiesto su coincidencia con los planos (100) del Ti en el rutilo. (d) Perspectiva de una celdilla unidad de Ti hexagonal que muestra el prisma hexagonal centrado en $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$. Las letras a y c denotan los parámetros de la celda unidad. Las 4 distancias denominadas como d and d' corresponden a las distancias de primeros y segundos vecinos (2.960 y 4.166 Å). El promedio de esas distancias, coincide con las 8 distancias d en el rutilo (3.563 Å). (e) Proyección de la estructura hcp-Ti sobre el plano ab en el que las distancias d y d' se han señalado como en (d). El dibujo contiene tres hileras de átomos de Ti denominadas como **A**, **C** and **P**. Los átomos **A** y **P** se corresponden con los mismos átomos en (d). La hilera **C** en (e) corresponde al plano de los átomos que centran la celda hexagonal en (d). Ahora, si manteniendo fijo el plano **A** en la Figura 6.15e, moviéramos hacia arriba los dos planos situados por encima (hileras **C** y **P**), produciríamos una expansión de la red hcp-Ti convirtiéndola en el esqueleto tetragonal de Ti en el rutilo. Si, al mismo tiempo, el plano **P** se desplaza hacia arriba hasta que la línea **PA** sea perpendicular a la línea **AA**, entonces, las seis distancias d se alargan mientras que las dos distancias d' se acortan. Tal desplazamiento de los planos cristalográficos produce el alargamiento de las distancias **PA** en (e) hasta alcanzar el valor de 4.60 Å así como la igualdad de las 8 distancias $6d + 2d'$ (8×3.563 Å), iguales a las del rutilo.

En realidad la transformación se produciría por un desplazamiento relativo de los planos (300) de la red de Ti hexagonal, provocando una expansión tipo dominó en la que esa celdilla ortorrómbica acabaría siendo tetragonal. El movimiento ocurre de tal forma que las distancias d , en las Figuras 6.15d y 6.15e, se alargan a expensas del acortamiento de la distancia d' , hasta que ambas se igualan (ver Figura 6.15e). En el Ti metálico, esas distancias son $d = 2 \times 2.960$ y $d' = 2 \times 4.166$ Å respectivamente. Cuando ambas se igualan, las 4 distancias d y d' serían de 3.563 Å, justo el valor en TiO_2 , y que corresponden a las ocho distancias Ti-Ti ($d = 8 \times 3.569$ Å) del átomo central de la celdilla I a los 8 vértices. Es cierto que el mecanismo propuesto es ideal y que no disponemos de medios para probarlo experimentalmente. Aun disponiendo sólo de las instantáneas inicial y final, no creemos que la coincidencia de las distancias Ti-Ti, tanto en el metal como en el óxido, sea accidental y estamos convencidos de que pueden añadirse a otras deformaciones concertadas (deformaciones lineales) descritas anteriormente.

Recordemos aquí, una vez más, las inconsistencias de los conceptos derivados del ciclo de Born-Fajans-Haber expresados en el Capítulo 1. Los puntos relevantes son:

1. No es razonable que una red metálica se atomice para reconstruirse después tal y como era antes.
2. Parece imposible lograr la energía de activación necesaria para conseguir tal proceso de atomización.

6.12. ¿PERMITEN LOS DATOS ESTRUCTURALES INFERIR MECANISMOS DE REACCIÓN EN EL ESTADO SÓLIDO?

6.12.1. FeB y la estructura de bcc-Fe

En esta sección, vamos a exponer un posible mecanismo por el que un metal elemental puede modificarse hasta convertirse en la subestructura cationica de un compuesto dado de ese elemento [23]. Ejemplos de tales transformaciones son: la contracción de la estructura fcc de Ca al formar CaO, la transformación de la estructura de bcc-Cr, cuando forma el boruro CrB o la transformación análoga de la red del Cs cuando se forma el compuesto CsBeF_3 . Estos últimos dos ejemplos se ilustraron en la Figura 6.1 Como ejemplo adicional propondremos a continuación un posible mecanismo de transformación de una estructura fcc (o bcc), en la red metálica del compuesto FeB [23] (Figura 6.16a). Recordemos que esta estructura ya fue discutida en el Capítulo 4 (Figura. 4.5b).

La estructura FeB consta de prismas trigonales de Fe centrados por átomos de B, como muestra la Figura 6.16a. Los espacios entre prismas son fragmentos de una estructura bcc, uno de los cuales se ha sombreado en la parte superior de la Figura 6.16a.

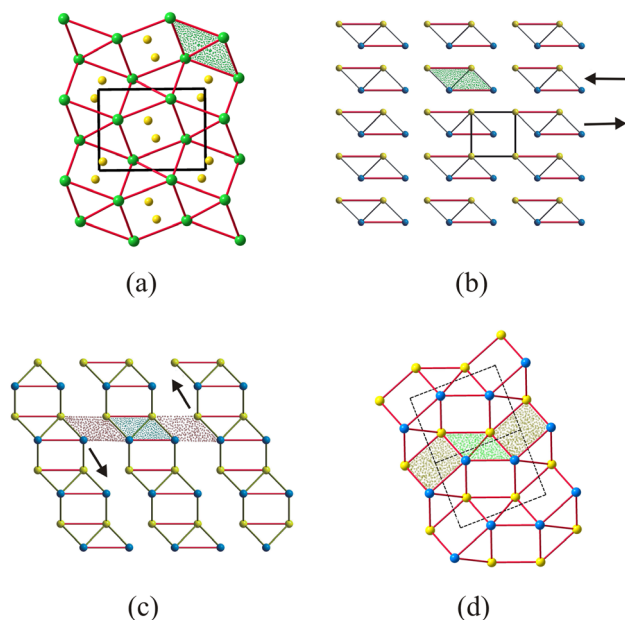


Figura 6.16. Posible mecanismo de formación de la estructura FeB a partir de una red bcc de Fe elemental. (a) La estructura real de FeB proyectada en el plano ac . El área sombreada corresponde a un fragmento de la red bcc. Fe: verde, B: amarillo. (b) Una red bcc vista a lo largo de $[001]$ y dividida en fragmentos idénticos a los existentes en (a). Las esferas amarillas y azules están desplazados $c/2$. Cuando esos fragmentos se desplazan, uno respecto a otro, en las direcciones de las flechas, se origina el patrón de (c). (c) Cuando en este patrón los nuevos bloques inclinados se desplazan en el sentido de las flechas negras, se obtiene el patrón dibujado en (d) que corresponde al original de la estructura FeB representada en (a). Figuras modificadas de las publicadas por Vegas y Martínez-Ripoll (1992) [23]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

La formación de la estructura de FeB a partir de la red de bcc-Fe se puede inferir de los diagramas de la Figura 6.16. En la Figura 6.16b, hemos representado una red bcc proyectada en el plano ab y cuya celdilla elemental se ha marcado en negro en la parte central. La red bcc se ha descompuesto en fragmentos idénticos a los existentes en FeB, uno de los cuales se ha sombreado en azul para compararlo con los espacios entre prismas de la Figura 6.16a. Hay que advertir que en el diagrama de la Figura 6.16b los átomos azules y

los amarillos están desplazados respectivamente $\frac{1}{2}$ del eje de proyección; un hecho invariante en los demás diagramas de la Figura 6.16.

Si suponemos que en la Figura 6.16b, hileras de bloques contiguos se desplazan paralelamente unas respecto a otras en las direcciones de las flechas, entonces se forman nuevos bloques a modo de escalera como los representados en la Figura 6.16c y que ya contienen los prismas trigonales que forman parte de la estructura de FeB. Esta transformación se puede intuir mejor si comparamos la Figura 6.16c con la Figura 6.16a. El fragmento bcc que nos ha servido de referencia en la Figura 6.16a se ha sombreado también (en verde) en las Figuras 6.16b y 6.16c. En la última, sin embargo, dos fragmentos adyacentes se han sombreado en gris. Obsérvese que en la Figura 6.16c, hemos eliminado los contactos entre bloques inclinados para indicar su capacidad de desplazarse libremente unos respecto a otros.

Así, cuando dos bloques inclinados en la Figura 6.16c, se mueven en las direcciones marcadas por las flechas negras, las áreas sombreadas en gris se transforman en nuevos prismas trigonales dando lugar al diagrama de la Figura 6.16d. En él, también se han sombreado en gris dos de los nuevos prismas trigonales creados. Esta figura final corresponde a la subred de Fe en FeB (compárense las Figuras 6.16a y 6.16d).

Este mecanismo por pasos descrito mediante instantáneas ilustra la dificultad de diseñar un mecanismo global basado en una rotación concertada de los fragmentos en los que descompusimos la estructura bcc (fragmentos de la Figura 6.16b). En los procesos reales, algunos enlaces se romperían al tiempo que aparecerían otros nuevos, pero que ello *no implica* una destrucción masiva de la red de Fe. Un proceso así tendría reminiscencias de los procesos que ocurren en la química molecular del cual dimos un ejemplo en la Figura 4.1 (Capítulo 4). Allí y aquí, la transformación estructural involucra a un pequeño número de átomos. En los sólidos compactos, sin embargo, la perturbación que ocurre en un punto dado debe transmitirse por toda una estructura de mayores dimensiones. Sin embargo, también se cumple el Principio de mínimo desplazamiento y de mínima fragmentación admitido en la química orgánica.

6.12.2. La estructura δ -Ni₂Si (C27) y la de fcc-Ni

En esta sección, discutiremos un posible mecanismo de transformación de la estructura de fcc-Ni en la subestructura metálica de δ -Ni₂Si (C27) [23]. Este compuesto es isoestructural con Ca₂Si representado en el Capítulo 4 (Figura 4.3b) y relacionado con la estructura de la cotunnita (PbCl₂). La estructura (C27) está proyectada en el plano *ac* en la Figura 6.17a y, como

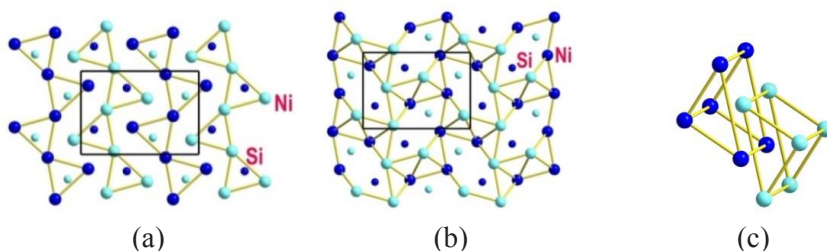
hemos visto, puede describirse como cadenas de prismas trigonales de Ni_6 centrados por los átomos de Si. Los átomos de color claro están desplazados $b/2$ respecto a los de color oscuro.

En $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, las distancias Ni-Ni oscilan entre 2.54 y 2.72 Å (promedio, 2.62 Å) y el eje perpendicular a la figura tiene una dimensión de 3.74 Å. Ambas distancias son algo más largas que en fcc-Ni ($a = 3.52$ y $d_{\text{Ni-Ni}} = 2.49$ Å) pero son comparables a las de hcp-Ni ($a = 2.66$; $d = 2.65$). Sin embargo, la relación $3.74/2.62 = 1.4010$ sigue siendo la de una red fcc ($\sqrt{2} = 1.4142$). Así, la subestructura de Ni en $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ puede considerarse como fragmentos de una red ligeramente expandida de fcc-Ni. En la Figura 6.17b los fragmentos están interconectados entre sí según la propuesta de Simon [24] para describir la estructura análoga de Co_2P . Uno de los fragmentos constituyentes se ha aislado en perspectiva en la Figura 6.17c.

La transformación fcc-Ni \rightarrow Ni_2Si puede inferirse de los diagramas de la Figura 6.17:

1) Si bien la descripción de Simon es de utilidad, nosotros no hemos podido deducir un mecanismo de giro concertado de dichos fragmentos, como hicimos en el caso de FeB (Figura 6.16). Además de la descripción clásica (Figura 6.17a) y de la propuesta por Simon (Figura 6.17b y 6.17c), la estructura de Ni_2Si admite todavía una tercera descripción que se ha esquematizado en la Figura 6.17d. Para ello, hemos descompuesto la estructura $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ en bloques bidimensionales infinitos, paralelos al plano (101). Estos nuevos bloques se obtienen al descomponer el modelo de Simon de la manera mostrada en la Figura 6.17d.

2) En esta tercera descomposición toda la estructura de fcc-Ni queda dividida en bloques idénticos, como muestra la Figura 6.17e. La diferencia entre estos bloques de la Figura 6.17d ($\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$) y los de la Figura 6.17e (fcc-Ni) reside en que, en los primeros, la unión de los fragmentos grandes según Simon y los pequeños da lugar a ángulos agudos ($\sim 60^\circ$) en cuyo espacio interior se alojan los átomos de Si. Uno de esos espacios se ha señalado con una flecha azul en la Figura 6.17d. Por el contrario, en fcc-Ni, los mismos fragmentos forman un ángulo de 90° por ser parte de uno de los cuadrados de las redes planas 4^4 .



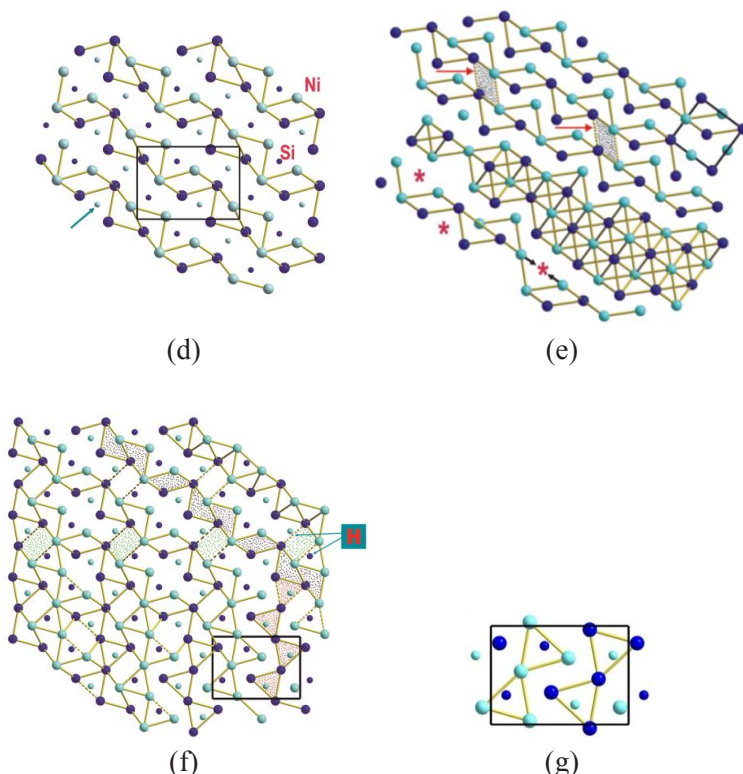


Figura 6.17. Estructura de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ derivada de la de fcc-Ni. (a) La estructura real de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ descrita en términos de prismas trigonales de Ni centrados por los átomos de Si. La celdilla unidad está marcada con líneas negras. Ni: círculos grandes; Si: círculos pequeños. Los círculos oscuros y claros están desplazados, unos respecto a los otros, $\frac{1}{2}$ del eje de proyección. (b) La misma estructura descrita, según Simon [24], como conexión de fragmentos con topología fcc. (c) Fragmento según Simon, aislado y dibujado en perspectiva para mostrar que se trata de dos mitades de prismas tetragonales centrados en el cuerpo (bct) y conectados entre sí. (d) Descripción alternativa en términos de fragmentos infinitos bidimensionales paralelos a (110). (e) La estructura de fcc-Ni proyectada a lo largo de [100] y dividida en fragmentos similares a los descritos en (d). Uno de esos fragmentos se ha segregado en la parte inferior para su comparación. Las flechas negras dibujadas en la parte inferior indican la dirección de aproximación hasta producir la geometría en (d). Los asteriscos rojos indican las posiciones que quedan vacías en el movimiento. Las líneas entre bloques representan los enlaces que no se alteran en el proceso y que se podían considerar como goznes. (f) Reconstrucción idealizada de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ a partir del desplazamiento de los bloques en (e) para compararla con la estructura real de (g). La celdilla unidad imaginaria está marcada con líneas discontinuas en la parte inferior de la Figura (f). Figuras modificadas de Vegas y Martínez-Ripoll [23]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Estos cuadrados son las bases de los prismas tetragonales bct que están centrados por un átomo de Ni del bloque adyacente (color opuesto al de las bases). En la parte inferior de la Figura 6.17e, se han dibujado unos asteriscos rojos que reemplazan a algunos de los átomos que centran los prismas tetragonales (azul oscuro) formados por los átomos de color azul claro.

3) La forma en que la red fcc-Ni se transforma en la subred de δ -Ni₂Si puede deducirse de la Figura 6.17e que representa una estructura fcc cuya celdilla unidad se ha marcado en la parte superior derecha. La mitad superior de la red se ha descompuesto en bloques semejantes a los que habíamos definido en la estructura de δ -Ni₂Si (Figura 6.17d). Uno de esos bloques aparece aislado en la parte inferior de la red fcc en la Figura 6.17e.

La forma en que la estructura fcc de Ni se transforma en la subred de δ -Ni₂Si puede deducirse de la Figura 6.17e que consiste en una red fcc cuya celdilla se ha señalado en el ángulo superior derecho. La parte superior de la red se ha descompuesto en bloques similares (no iguales) a los usados para describir la estructura de δ -Ni₂Si (Figura 6.17d). Uno de esos bloques aparece aislado en la parte inferior de la red fcc en la Figura 6.17e.

Esta Figura debe ser discutida en detalle. Al tratarse de una red *fcc*, cada átomo está rodeado de 12 vecinos. Nosotros hemos descompuesto la red en bloques idénticos, como los descritos anteriormente, de tal forma que todo átomo de la red forma parte de uno de los fragmentos idénticos. Al delimitar los fragmentos, hemos eliminado enlaces (contactos) entre ellos de tal forma que cada bloque quede artificialmente separado de sus contiguos. Si observamos la Figura 6.17e, veremos que, en su parte superior, hemos mantenido 4 contactos entre bloques, representados por líneas discontinuas. Esos contactos delimitan dos zonas, sombreadas en gris y que, además, están señaladas con dos flechas rojas.

Si ahora, imaginamos que el bloque superior se desplazara hacia arriba, respecto al inferior, hasta hacer que la zona sombreada quedara casi perpendicular a los dos bloques que conecta, obtendríamos una figura como la sombreada en la Figura 6.17f, en la que las líneas discontinuas y las zonas sombreadas se han marcado de nuevo con flechas negras y con la letra **H**. En los desplazamientos, esos contactos discontinuos actuarían como barras rígidas.

Los desplazamientos descritos hacen que los átomos que ocuparan las posiciones marcadas con asteriscos rojos en la parte inferior de la Figura 6.17e, emigren a otra posición ya que pertenecen al fragmento adyacente y la migración produciría un espacio vacío que la red de Ni trata de compensar

aproximando los átomos que se encuentran a derecha e izquierda del asterisco rojo, como indican las pequeñas flechas de la Figura 6.17e. De esta forma, el ángulo de 90° propio de la red fcc se reduce a 60° en $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ como muestra la Figura 6.17f.

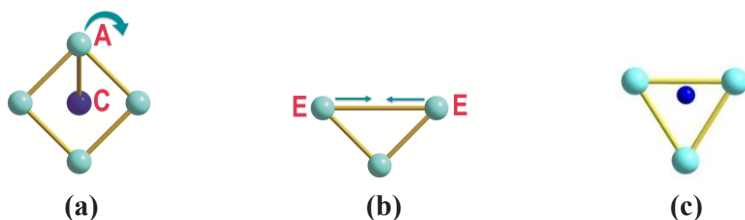


Figura 6.18. (a) Un prisma bct aislado de la estructura de fcc-Ni. Los dos átomos eclipsados A y el átomo central C están unidos para indicar que su movimiento es conjunto. (b) La parte del prisma resultante de la separación de los tres átomos ACA. Las flechas indican el movimiento de aproximación de los átomos E para producir el prisma trigonal de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ como se muestra en (c). El prisma está centrado por el átomo pequeño, en color azul oscuro, que representa al átomo de Si que ha venido a ocupar el lugar del átomo C en (a).

El proceso se detalla en la Figura 6.18. Cuando los prismas bct, pierden los dos átomos que forman la arista perpendicular al plano de proyección (átomos denominados como A en Figura 6.18a así como los átomos que centran el prisma (C en la Figura 6.18a), entonces, los prismas bct de la red fcc se convierten dinámicamente en los prismas trigonales de la estructura de $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$, por aproximación de los átomos E en la Figura 6.18b.

4) El movimiento que acabamos de describir, no puede ocurrir de manera espontánea, sino que necesita de la presencia de los átomos inductores (en este caso átomos de Si) que forman el compuesto. Cuando los átomos de Si se aproximan a la red de Ni, deben inducir una transformación dinámica cuyos pasos nos son desconocidos. El diseño de un experimento que nos informe de ello, es un verdadero desafío. Sin embargo, podemos especular que átomos de Si situados en el centro de los cuadrados de la red plana 4^4 , podría inducir las transformaciones de la Figura 6.18.

La parte derecha de la Figura 6.17f nos muestra la transformación paulatina del modelo de bloques (estructura fcc) en el de prismas trigonales. La celdilla unidad derivada está marcada en la parte inferior derecha para compararla con la experimental de la Figura 6.17g. Más de 150 compuestos isoestructurales, podrían describirse usando este mismo modelo. Otros ~ 30 compuestos con la estructura anti-cotunnita (anti- PbCl_2) exigirá un mayor esfuerzo de interpretación.

Esta estructura admite aún interpretaciones y matices adicionales. Puesto que estas nuevas visiones, están conectadas con otros aspectos como son la alta presión y el concepto de Zintl-Klemm Extendido (EZKC), queremos avanzar ahora que la estructura C27 será analizada desde otros puntos de vista en posteriores capítulos.

La conclusión es que la existencia de fragmentos de las estructuras metálicas en los compuestos es un fenómeno generalizado. *Cuando un metal forma un compuesto, su red no se rompe en átomos sino que se reordena preservando fragmentos de la estructura original y, en algunos casos, su estructura completa.*

RESUMEN

Los ordenamientos catiónicos de varios cientos de compuestos que pertenecen a muy diferentes familias estructurales, como son, el apatito, los silicatos de Mg, el rutilo, las espinelas, delafossitas, óxidos de las tierras raras, etc., se analizan en comparación con la topología y distancias M-M de los respectivos metales padre. La conclusión es que en todos ellos se pueden reconocer fragmentos de las estructuras del metal en los compuestos. La gran cantidad de compuestos estudiados nos dice que *este fenómeno es muy general. Cuando un metal dado forma un compuesto, sus estructuras no se rompen en átomos sino que los átomos se reordenan de tal forma que fragmentos de la estructura original permanecen y, en ciertos casos, la estructura completa del metal es preservada en el compuesto.* En el caso de sólidos compactos, la perturbación que ocurre en un punto dado debe ser transmitida a lo largo de toda una estructura de grandes dimensiones, pero que también parece cumplir con el Principio de mínimo desplazamiento y mínima fragmentación, admitido en la química molecular.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hägg G. (1929). Eigenschaften der Phasen von Übergangselementen in binären Systemen mit Bor, Kohlenstoff und Stickstoff. *Z. phys. Chem. B* **6**, 221-232.
- [2] Hägg G. (1930) Kristallbau der Verbindung Fe₂B. *Z. Phys. Chem. B* **11**, 152-161.
- [3] Vegas A., Romero A. and Martínez-Ripoll M. (1990) Recognizing Fragments of the Metal Structure in Metal Compounds. *J. Solid State Chem.* **88**, 594-596. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90261-U](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90261-U)

- [4] Léger J.M., Haines J., Danneels C. and de Oliveira L.S. (1998) The III type structure of the high pressure phase of NaBr and NaI; pressure volume behaviour to 40 GPa. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 4201-4210. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/19/008>
- [5] White T.J. and Hyde B.G. (1983) A description of the leucophoenicite family of structures and its relation to the humite family. *Acta Cryst. B* **39**, 10-17. <https://doi.org/10.1107/S0108768183001950>
- [6] White T.J. and Hyde B.G. (1982). Electron microscope study of the humite minerals: I. Mg-Rich specimens. *Phys. Chem. Miner.* **8**, 55-63. <https://doi.org/10.1007/BF00309014>
- [7] Vegas A., Romero A. and Martínez-Ripoll M. (1991) A new Approach to Describing non-molecular Crystal Structures. *Acta Cryst. B* **47**, 17-23. <https://doi.org/10.1107/S010876819001062X>
- [8] Wondratschek H., Merker L. and Schubert K. (1964) Beziehungen zwischen der Apatit-Struktur und der Struktur der Verbindungen vom Mn_5Si_3 (D88)-Typ *Z. Kristallogr.* **120**, 393-395. Erratum correction: *ibid* **120**, 478.
- [9] Tsai K.R., Harris P.M. and Lassetre E.N. (1956) The Crystal Structure of Tricesium Monoxide. *J. Phys. Chem.* **60**, 345-347. <https://doi.org/10.1021/j150537a023>
- [10] Natta G., Corradini P. and Allegra G. (1961) The different crystalline modifications of $TiCl_3$, a catalyst component for the polymerization of α -olefins. I: α -, β -, γ - $TiCl_3$. II: δ - $TiCl_3$. *J. Polym. Science* **51**, 399-410. <https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205115602>
- [11] Steinbrenner U. and Simon A. (1998) Ba₃N—a New Binary Nitride of an Alkaline Earth Metal. *Z. anorg. allg. Chem.* **624**, 228-232. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3749\(199802\)624:2<228::AID-ZAAC228>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199802)624:2<228::AID-ZAAC228>3.0.CO;2-8)
- [12] O'Keeffe M. and Hyde B.G. (1985) An alternative approach to non-molecular crystal structures with emphasis on the arrangements of cations. *Struct. Bond.* **61**, 77-144. <https://doi.org/10.1007/BFb0111193>
- [13] Isea R., Vegas A. and Ramos-Gallardo A. (1998) Distribution of the M-M distances in the Oxides of the Group 13 Elements and their spinels and delafossites. *Acta Cryst. B* **54**, 35-40. <https://doi.org/10.1107/S0108768197012068>
- [14] Mattheiss L.F. (1972) Electronic Structure of the 3d Transition-Metal Monoxides. II. Interpretation. *Phys. Rev. B* **5**, 306-315. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.306>
- [15] Tofield B.C. (1975) The study of covalency by magnetic neutron scattering. *Struct. Bond.* **21**, 1-87. Springer: Berlin.

- [16] Vegas A. and Isea R. (1997) The Cation Array of the Oxyhydroxides of Trivalent Metals. *J. Solid State Chem.* **131**, 358-362. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7395>
- [17] Vegas A. and Isea R. (1998) Distribution of the M-M Distances in the Rare Earth Oxides. *Acta Cryst. B* **54**, 732-740. <https://doi.org/10.1107/S0108768198003759>
- [18] O'Keeffe M. and Hyde B.G. (1981) The role of Non-bonded interactions in Crystals, Vol. II, Chapter 10 in *Structure and Bonding in Crystals*, M. O'Keeffe and A. Navrotsky Eds. Wiley: New York.
- [19] Vegas A., Martin R. L. and Bevan D. J. M. (2009) Compounds with a 'stuffed' antibixbyite-type structure, analysed in terms of the Zintl-Klemm and coordination-defect concepts. *Acta Cryst. B* **65**, 11-21. <https://doi.org/10.1107/S010876810803423X>
- [20] Ramos-Gallardo A. and Vegas A (1997) The Cation Arrays in the Garnet-Type $\text{Al}_5\text{Ln}_3\text{O}_{12}$ and Perovskite-Like AlLnO_3 Compounds. *J. Solid State Chem.* **128**, 69-72. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.7150>
- [21] Vegas A. (2012) On the charge transfer between conventional cations: the structures of ternary oxides and chalcogenides of alkali metals. *Acta Cryst. B* **68**, 364-377. <https://doi.org/10.1107/S0108768112021234>
- [22] Gondrand M. and Chistensen A.N. (1971) Hydrothermal and high pressure preparation of some rare earth trihydroxides and some rare earth oxide hydroxides. *Mat. Res. Bull.* **6**, 239-246. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90036-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(71)90036-5)
- [23] Vegas A. and Martínez-Ripoll M. (1992) From Crystal Structure Data towards Reaction Paths in the solid State? *Acta Cryst. B* **48**, 747-752.
- [24] Simon A. (1981) Condensed Metal Clusters. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 1-22. <https://doi.org/10.1002/anie.198100013>

7

CAPÍTULO 7. Revisión del modelo de O’Keeffe y Hyde: aleaciones reales rellenas de oxígeno

7.1. LA APLICACIÓN DEL CONCEPTO DE EQUIVALENCIA OXIDACIÓN-PRESIÓN

Los hechos estructurales discutidos en los capítulos previos y más especialmente el nuevo concepto que liga la *oxidación* y la *presión*, nos han revelado una nueva realidad en las estructuras de los óxidos: *Los cationes parecen tener marcados los límites entre los que pueden confinarse las estructuras y esos límites no son otros que las estructuras de las distintas fases de sus respectivas aleaciones*. Este concepto inesperado nos lleva a *revisar* las relaciones estructurales establecidas por OKH [1] con la idea de comprender el sentido físico de las relaciones que unen las “*subredes catiónicas con las aleaciones sencillas*” y sacarlas del contexto puramente descriptivo en el que fueron expresadas.

Como vimos en el Capítulo 4, dichos autores [1] habían descubierto que, en algunos compuestos la sub-estructura catiónica coincidía con la de la aleación padre. A estas coincidencias las llamaremos “*similitudes reales*” como las encontradas en los pares de compuestos $\text{Ca}_2\text{Si}/\text{Ca}_2\text{SiO}_4$, $\text{Y}_5\text{Si}_3/\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$, $\text{BaS}/\text{HT-BaSO}_4$ y Ca/CaF_2 . Sin embargo, en la mayoría de los casos, las sub-estructuras catiónicas no correspondían a las estructuras reales de los cationes que formaban el óxido. Este fue el caso de los compuestos discutidos en el Capítulo 6; p.e. la estructura B33 de BaSn no existe en la perovskita BaSnO_3 (Figura 4.10), o el apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ cuya subestructura Ca_5P_3 es del tipo Mn_5Si_3 , una estructura desconocida hasta muy recientemente para el mismo Ca_5P_3 (Figura 6.5).

A estas últimas correlaciones las denominaremos “*similitudes topológicas*” y algunas de ellas están recogidas en la Tabla 4.1 tal como fueron publicadas [1]. Hay que subrayar que tanto las coincidencias como las discrepancias, no pudieron justificarse en términos químicos.

En el Capítulo 4 vimos que las discrepancias nos llevaron a explorar las razones de un comportamiento tan desigual que puede resumirse así:

- 1) Unos pocos compuestos reproducen las estructuras de sus propias aleaciones mientras que la mayoría de los compuestos adoptan las estructuras de aleaciones distintas a las de las que forman el compuesto.

- 2) En algunos óxidos las subredes catiónicas corresponden a estructuras de aleaciones que son estables a presión ambiente, mientras que en muchas otras, las subestructuras catiónicas estabilizan estructuras de aleaciones que sólo son estables a HP o HT.

Los hechos descritos en el Capítulo 4 (sección 4.8) sobre la relación oxidación–presión indicaban que, al considerar la presión como uno de los parámetros determinantes de la estructura, muchos de esos interrogantes quedaban explicados. Por esa razón, Vegas y colaboradores iniciaron en 1990 [2] una búsqueda sistemática de similitudes que condujo a la realización de experimentos de DRX “in situ” a alta presión [3-9].

Los compuestos seleccionados fueron los sulfuros alcalinos M_2S ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) y Mg_2Si . En condiciones ambientales todos estos compuestos son anti-fluoritas, con la excepción de Cs_2S que es anti-cotunnita (anti- PbCl_2). Estos sulfuros fueron seleccionados porque las anti-fluoritas pueden sufrir la doble transición $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{cotunnita} \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ y también porque la mayoría de sus óxidos (sulfitos y sulfatos) estabilizan subestructuras catiónicas con estructura anti-cotunnita, o Ni_2In . La transición fluorite-cotunnite fue observada por primera vez en BaF_2 [10, 11].

Con esto en mente, la pregunta que surge es si las subestructuras catiónicas de los óxidos podrían corresponder a fases alta presión de los sulfuros, estas últimas estabilizadas por la acción de los átomos de O en los sulfitos/sulfatos. Los resultados de los experimentos de DRX a altas presiones se han publicado para Li_2S [3, 12], Na_2S [4] and K_2S [5], Rb_2S [6] and Cs_2S [7].

Tabla 7.1. Transiciones de fase observadas experimentalmente en los sulfuros alcalinos a alta presión así como las observadas en los sulfatos a alta presión y/o alta temperatura (ht). Las fases escritas en rojo tienen subestructuras catiónicas idénticas a las estructuras de los sulfuros. También se han incluido las fases de Mg_2Si .

Mg_2Si	Li_2S	Na_2S	K_2S	Rb_2S	Cs_2S
CaF_2	CaF_2 848 K ht- Li_2SO_4	CaF_2	CaF_2	CaF_2
PbCl_2 7.5 GPa	PbCl_2 20.0 GPa	PbCl_2 8.2 GPa $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$	PbCl_2 0.7 GPa Rb_2SO_4	PbCl_2 Cs_2SO_4
Ni_2In 21.0 GPa Mg_2SiO_4	hp- Li_2SO_4	Ni_2In 16.0 GPa ht- Na_2SO_4	Ni_2In 6.2 GPa ht- $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$	Ni_2In 2.6 GPa ht- Rb_2SO_4	Ni_2In 5.0 GPa ht- Cs_2SO_4

Los resultados recogidos en la Tabla 7.1 confirman que los sulfuros alcalinos, bajo presión, experimentan la doble transición $CaF_2 \rightarrow cotunnita \rightarrow Ni_2In$. De ellos, los únicos compuestos que sufren la doble transición son Li_2S [3, 12], Na_2S [4], Rb_2S [6] y Mg_2Si [13]. La secuencia de las tres estructuras está representada en la Figura 7.1 para Na_2S , que será discutida a continuación. En primer lugar trataremos las fases de Na_2S y Rb_2S , mientras que las fases de Li_2S , K_2S y Cs_2S se analizarán más tarde.

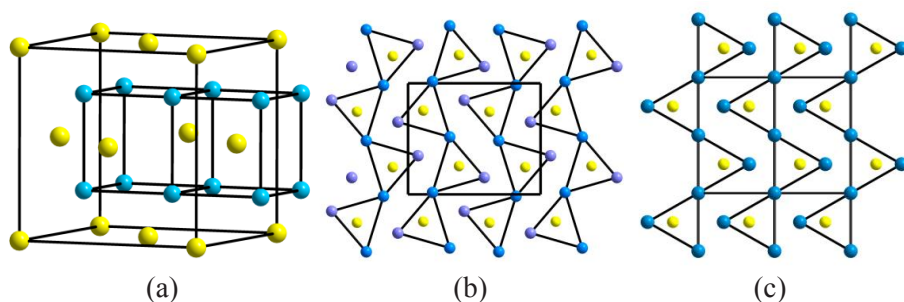


Figura 7.1.- Las tres estructuras de Na_2S . (a) La estructura tipo anti- CaF_2 del Na_2S a presión ambiente. (b) La estructura ortorrómbica ($Pnma$) tipo cotunnita ($PbCl_2$ o $\delta-Ni_2Si$) obtenida a 8.2 GPa. (c) La estructura hexagonal ($P6_3/mmc$) del tipo Ni_2In (o $\theta-Ni_2Si$) obtenida a 16.0 GPa. Na: azul, S: amarillo.

7.2. NUEVA DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE Na_2S Y Rb_2S

Como se muestra en la Tabla 7.1, Na_2S (anti-fluorita) se transforma en anti- $PbCl_2$ (anti-cotunnita) a 8.2 GPa y en Ni_2In a 16.0 GPa [4]. Las mismas transiciones observadas en Rb_2S ocurren a $P > 0.7$ y a 2.5 GPa, respectivamente. Las estructuras, representadas en la Figura 7.1, se pueden describir así:

- 1) La estructura anti-fluorita se describe habitualmente como un ordenamiento fcc de átomos de S cuyos $2n$ huecos tetraédricos están ocupados por los átomos de Na. Alternativamente se puede describir como un ordenamiento cúbico simple de Na cuyos cubos alternos están centrados por átomos de S. Los cubos Na_8 se han marcado en la Figura 7.1a.

- 2) En Na_2S , la estructura anti-cotunnita (PbCl_2 o $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$) se estabiliza a $P > 8.2$ GPa. Es ortorrómbica ($Pnma$), y los átomos de Na están separados en dos posiciones de Wyckoff. Su esqueleto (Figura 7.1b) admite varias descripciones:
- La más común resalta las cadenas en zigzag de prismas trigonales de Na_6 centrados por los átomos de S. Las cadenas contiguas están desplazadas respectivamente $\frac{1}{2}$ del eje de proyección (Figura 7.1b). Recordemos la descripción, en el Capítulo 6, de la estructura $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ (Figuras 6.17).
 - La segunda descripción, aplicada a Cs_2S [14], la contempla como un ordenamiento hcp distorsionado de átomos de S cuyos n huecos octaédricos están ocupados por los átomos de Cs(1)/Na(1) mientras que los átomos de Cs(2)/Na(2) ocupan $\frac{1}{2}$ de los huecos tetraédricos. Esta visión, aunque ha quedado semio olvidada, pone de relieve un hecho importante: *la transición $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2$ implica la transición simultánea $\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}$ en la subred de S*, como puede verse en la Figura 7.2.

En la representación de la Figura 7.2b hemos intentado resaltar la segunda visión basada en la subred de átomos de S que se han conectado con líneas verdes para resaltar el ordenamiento hcp distorsionado. En él, los átomos de Na(1), mantenidos como esferas rojas están ligeramente desplazados del centro de los octaedros mientras que los átomos de Na(2) (esferas rosas) ocupan posiciones tetraédricas, pero muy próximas a la cara común de dos tetraedros; casi en el centro de bipirámides trigonales que son características del ordenamiento hcp. La irregularidad del anión (S) es mayor en el compuesto análogo Co_2Si representado en la Figura 16.6c. Esta descripción es importante para comprender la tercera fase (Ni_2In) que veremos a continuación.

- A 16.0 GPa, Na_2S se transforma en la estructura tipo Ni_2In (B8b) o tipo $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ (C37). Su estructura hexagonal ($P6_3/mmc$) también se ha descrito como una superestructura del tipo AlB_2 . La descripción ordinaria consiste en cadenas lineales de prismas Na_6 , centrados por átomos de S. Estas cadenas pueden derivarse idealmente al estirar las cadenas en zigzag de las cadenas del tipo cotunnita (compárense las Figuras 7.2b y 7.2c).

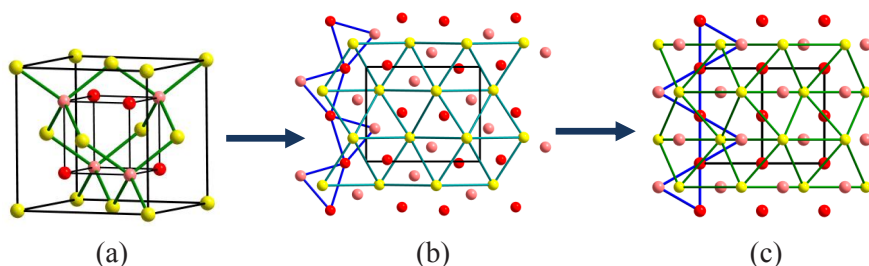


Figura 7.2. Descripción alternativa de las estructuras de Na_2S . (a) Anti-fluorita como un ordenamiento fcc de átomos de S cuyos $2n$ huecos tetraédricos están ocupados por los $2n$ átomos de Na. Las líneas verdes resaltan la coordinación tetraédrica de los átomos de Na. Las líneas negras resaltan los cubos de Na, la mitad de ellos centrados por átomos de S. (b) La estructura tipo cotunnita como una red distorsionada hcp de S, unidos por líneas verdes. Los átomos de Na(1) (rojo) ocupan todos los huecos octaédricos. Los átomos de Na(2) (rosa) ocupan la mitad de los huecos tetraédricos. Los átomos están desplazados hacia la base, próximos al centro de bipirámides trigonales S_5 . En la parte izquierda de la Figura hemos mantenido una cadena de prismas trigonales como referencia a la Figura 7.1b. (c) La estructura tipo Ni_2In (B8b) de Na_2S ($P6_3/mmc$) representada como un estructura hcp de átomos de S (esferas amarillas, unidas con líneas verdes). Los átomos de Na(1) (esferas rojas) ocupan el centro de octaedros y los átomos de Na(2) (esferas rosas) ocupan el centro de bipirámides trigonales.

Si aplicamos la segunda descripción a la estructura Ni_2In , los átomos de S forman un empaquetamiento hcp más regular que recupera la simetría hexagonal aunque ligeramente comprimida a lo largo del eje c . La comparación de las Figuras 7.2c y 7.2b pone de manifiesto que, en la estructura tipo- Ni_2In , los átomos de Na(1) ocupan justo el centro de los octaedros S_6 (esferas rojas en la Figura 7.2c) mientras que los de Na(2) (esferas rosas) se sitúan en el centro de las bipirámides trigonales.

Un hecho comúnmente aceptado es que un aumento de la presión conduce a un mayor CN y así ocurre en las tres fases de Na_2S . El CN aumenta de 8 in CaF_2 , a 9 en PbCl_2 y a 11 en Ni_2In . Este aumento del CN con la presión no es universal como lo prueba la transición olivino-espínela cuyos CNs tanto de Mg (CN = 6) como de Si (CN = 4) son idénticos en ambas fases.

(c) Una tercera descripción surgida de la Extensión del Concepto de Zintl-Klemm (EZKC) [15], será comentada en los Capítulos 12-16.

7.3. NUEVA DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE Li_2S , K_2S Y Cs_2S

Como muestra la Tabla 7.1, Li_2S sufre la transición anti- $\text{CaF}_2 \rightarrow$ anti-cotunnita a 20.5 GPa [3]. Su estructura es similar a la de la Figura 7.1b y es plausible que a presiones mayores se pudiera estabilizar la fase tipo Ni_2In pues dicho esqueleto se ha obtenido en la fase alta presión de Li_2SO_4 [16] (véase Figura 7.3c). Esta predicción se ha confirmado [12] con experimentos recientes en los que se ha observado la transición anti-cotunnita $\rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ del Li_2S a 30 GPa. El descubrimiento de este *eslabón perdido* entre las fases de los sulfuros alcalinos ha sido discutido en [17].

En K_2S , por el contrario, la estructura anti-cotunnita no se ha observado. La estructura anti-fluorita pasa directamente a una distorsión ortorrómbica ($Pm\bar{m}n$) de la estructura tipo Ni_2In , a 6.2 GPa [5]. A menores presiones, una mezcla de fases indica la posible presencia de la fase anti- PbCl_2 , una hipótesis que se basa en el cambio de color observado al moler la muestra en un mortero. Más recientemente, cálculos teóricos [18] predicen la doble transición anti- $\text{CaF}_2 \rightarrow$ anti-cotunnita $\rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ para K_2S . Esta predicción coincide con la existencia de las subestructuras anti-cotunnita y Ni_2In de las fases β - y γ - K_2SO_4 , respectivamente.

Finalmente, Cs_2S es el único sulfuro alcalino que no posee la estructura fluorita. En condiciones normales, es anti- PbCl_2 y a presiones de ~ 5.0 GPa sufre la transición anti- $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ [7]. La ausencia de la fase anti- CaF_2 se puede atribuir a una tendencia general: *en condiciones normales, las estructuras con elementos más pesados corresponden a las fases de alta presión de los más ligeros*. El ejemplo más elocuente se encuentra en los tetrales: los elementos más pesados Si, Ge, Sn son tipo diamante a presión ambiente. El más ligero (carbono) adopta esa estructura a alta presión. En Cs_2S , la estructura estable en condiciones normales es anti-cotunnita, que la adoptan a alta presión los sulfuros de los elementos más ligeros Rb, K, Na y Li.

7.4. LOS ÓXIDOS $M_2\text{SO}_4$ PRESERVAN LAS ESTRUCTURAS DE LOS SULFUROS BINARIOS $M_2\text{S}$

En esta sección vamos a comparar las estructuras de los sulfuros con las de sus respectivos óxidos. Con ello pretendemos probar no sólo la validez de la relación *oxidación-presión*, sino también comprobar el efecto opuesto de la temperatura sobre las transiciones. Las fases de sulfuros y sulfatos están recogidas en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Las fases de los sulfuros y subestructuras catiónicas de sulfitos y sulfatos de los metales alcalinos en función de las transiciones experimentadas a alta presión (HP) y/o a alta temperatura (HT). La Tabla prueba la relación oxidación-presión y el efecto opuesto de la temperatura a la presión. (RT) = Temperatura ambiente, th = teórico

Fluorita CaF_2	CaF_2 (distorsionada) Ni_2Al	Cotunnita PbCl_2	Ni_2In	TiSi_2	Fases Cúbicas de Friauf-Laves MgCu_2
Li_2S HT- Li_2SO_4	RT- Li_2SO_4	Li_2S	Li_2S HP- Li_2SO_4		
Na_2S	Na_2SO_3	Na_2S	Na_2S HT-III- Na_2SO_4 HT-II- Na_2SO_4 HT-I- Na_2SO_4	RT- Na_2SO_4	
K_2S	K_2SO_3	K_2S (th) RT- K_2SO_4	K_2S HT- K_2SO_4		
Rb_2S		Rb_2S RT- Rb_2SO_4	Rb_2S HT- Rb_2SO_4		
	HT- Cs_2SO_4	Cs_2S RT- Cs_2SO_4	Cs_2S HT- Cs_2SO_4		
Mg_2Si		Mg_2Si	Mg_2Si Mg_2SiO_4 (tipo olivino)		$\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ HP- Mg_2SiO_4 (espinela)
	Fe_2Si		Fe_2SiO_4 (olivino)		HP- Fe_2SiO_4 (espinela)

7.4.1. Los compuestos de Li

Como hemos visto, Li_2S sufre la transición anti- $\text{CaF}_2 \rightarrow$ anti- PbCl_2 a 20.5 GPa [3]. Por su parte, en Li_2SO_4 , la inserción de oxígeno no es capaz de provocar la transición a anti-cotunnita sino que adopta un nuevo tipo estructural ($P2_1/c$) cuya subestructura [Li_2S], de acuerdo con Parfitt *et al.* [16], es una anti-fluorita muy distorsionada como muestra la Figura 7.3b. En otras palabras, la presión ejercida por los 4 átomos de O, sólo produce una distorsión extrema de la estructura anti-fluorita original.

Lo importante es, sin embargo, que cuando Li_2SO_4 se calienta a 848 K la temperatura compensa el efecto de la presión y Li_2SO_4 recupera la estructura anti-fluorita ($Fm\bar{3}m$) de Li_2S representada en la Figura 7.3a. En esta fase cúbica de alta temperatura de Li_2SO_4 , los grupos SO_4 muestran desorden rotacional.

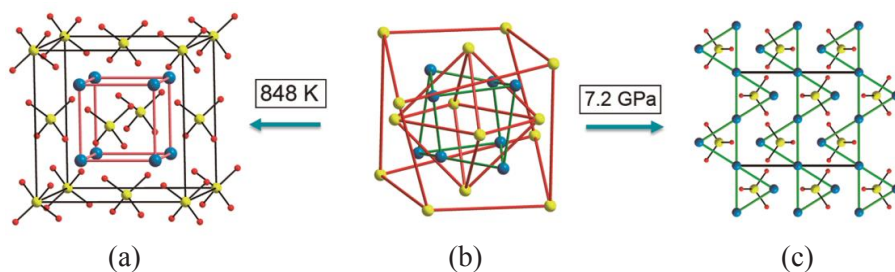


Figura 7.3. Las tres fases conocidas de Li_2SO_4 : (b) La estructura en condiciones normales muestra una celdilla fcc fuertemente distorsionada de átomos de S cuyos huecos tetraédricos, como en la fluorita, están ocupados por los átomos de Li. Los átomos de O se han omitido. (a) La estructura anti-fluorita regular ($Fm\bar{3}m$) obtenida a alta temperatura en la que los tetraedros SO_4 muestran desorden. (c) La estructura ortorrómbica obtenida a alta presión. La subred $[\text{Li}_2\text{S}]$ forma una estructura tipo Ni_2In distorsionada ($Cmcm$). Compárese con la Figura 7.1c. S: amarillo, Li: azul, O: rojo.

Por el contrario, a 7.2 GPa, Li_2SO_4 estabiliza una estructura ortorrómbica ($Cmcm$), semejante a la fase III- Na_2SO_4 , cuya subestructura $[\text{Li}_2\text{S}]$ es una distorsión de la del tipo Ni_2In (Figura 7.3c). El descubrimiento de la fase tipo Ni_2In del Li_2S [12], da sentido físico a este modelo tal como se ha discutido en [17]. Su estabilización a $P = 30$ GPa era de esperar según el OPC, debido a la existencia de dicha estructura en la fase HP- Li_2SO_4 (Figura 7.3c). Cálculos teóricos también predicen la estabilidad de la estructura Ni_2In para Li_2S [18]. De nuevo, la oxidación nos acerca a las fases de alta presión de Li_2S mientras que el aumento de temperatura recupera la fase estable en condiciones normales. Una descripción completa del fenómeno y de las energías involucradas en él, puede encontrarse en [17]. Li_2S se une así a Na_2S y Rb_2S como compuestos que sufren la doble transición CaF_2 - PbCl_2 - Ni_2In .

Hay que resaltar que en Li_2SO_4 la transición anti- $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ ocurre sin la fase intermedia anti-cotunnita. Este fenómeno ocurre con otros cationes y podría atribuirse al hecho de que esas *fases ausentes* bien podrían existir en otros puntos del espacio P-T. Recordemos la ausencia similar que describíamos con KClO_3 (ver Figura 4.12) cuando la fase B2 (CsCl), que no se lograba estabilizar por la presión del oxígeno, se obtenía con una presión adicional de 1.1 GPa.

7.4.2. Los compuestos de Na

Los compuestos de Na son más complejos. Recordemos que bajo presión, Na_2S experimentaba la doble transición anti- $\text{CaF}_2 \rightarrow$ anti- $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ (Tablas 7.1 y 7.2). Por tanto, cabría esperar que en Na_2SO_4 , la presión de oxígeno estabilizara la subestructura catiónica anti-cotunnita o

la Ni_2In . Sin embargo, la fase de Na_2SO_4 estable en condiciones normales (mineral thenardita), adopta una estructura singular desconocida entre los sulfuros alcalinos.

De acuerdo con Ilyushin *et al.* [19], la estructura, representada en la Figura 7.4a, es tipo TiSi_2 (Tabla 7.2); ver también referencias [20, 21]. La estructura es ortorrómbica ($Fddd$) y está formada por redes planas 6^3 (grafenoides) de átomos de Na. Los centros de los hexágonos están ocupados por los grupos SO_4 , de forma que los átomos de Na y lo de S forman, juntos, capas 3^6 apiladas en secuencia $..ABCD..$ Por su parte, la subred de átomos de S (Ti en TiSi_2) forman una red tipo diamante distorsionada. Estos hechos hay que tenerlos en mente porque serán de *gran relevancia* en la interpretación de otras estructuras.

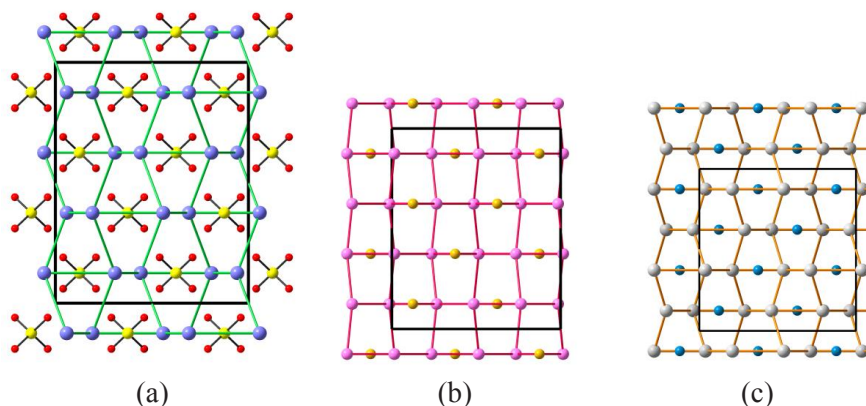
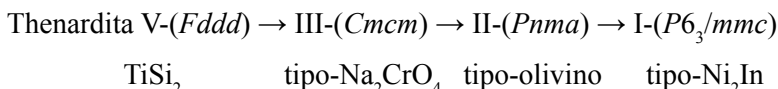


Figura 7.4. (a) La estructura del Na_2SO_4 (mineral thenardita) a T ambiente. Na: verde, S: amarillo, O: rojo. (b) La estructura de Rb_2S , tipo TiSi_2 , predicha teóricamente. Rb: púrpura, S: amarillo. (c) Estructura de TiSi_2 . Si gris, Ti: azul. Todas ellas son $Fddd$.

Al tipo estructural TiSi_2 también pertenecen Al_2Ru , Ga_2Ru , Ga_2Os y Sn_2Zr , entre otros. Aunque no se conoce ningún sulfuro alcalino con este tipo estructural, su existencia fue postulada para Rb_2S en un estudio teórico sobre sulfuros alcalinos [22], sin advertir que la estructura $Fddd$, predicha para Rb_2S , correspondía al esqueleto de la thenardita [15]. Las tres estructuras están representadas en la Figura 7.4. Los óxidos, Ag_2SeO_4 , Cd_2SiO_4 , Hg_2GeO_4 , Na_2SeO_4 , Na_2SO_4 and $\text{ht2-Na}_2\text{MoO}_4$ son isoestructurales con la thenardita Na_2SO_4 .

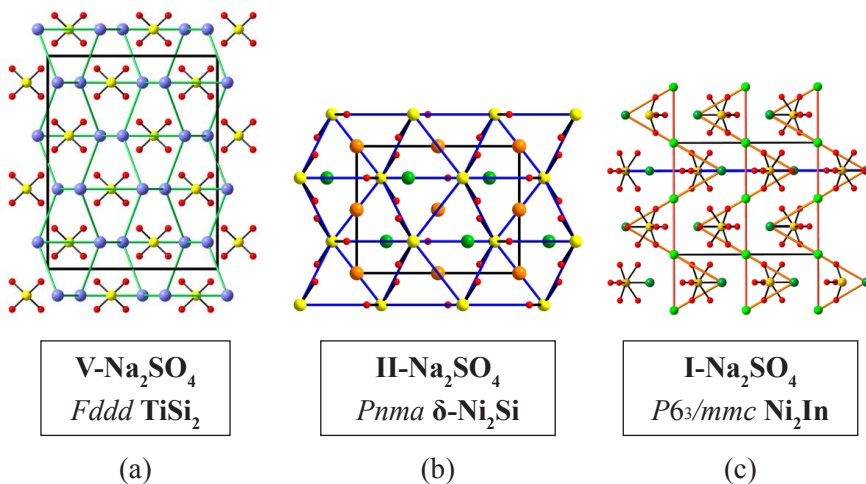
Si nos fijamos en la Tabla 7.2 y aplicamos el concepto oxidación-presión vemos que en Na_2SO_4 la oxidación no ha estabilizado ni la subred anti- PbCl_2 ni la Ni_2In . Tampoco la subred MgCu_2 propia de las espinelas.

Cabría especular con que que la estructura tipo- TiSi_2 (*Fddd*) se formara a mayores presiones que las necesarias para formar la estructura MgCu_2 o bien que dicha fase fuera un estadio intermedio entre Ni_2In y MgCu_2 . Para despejar esta incógnita hay que analizar el comportamiento de Na_2SO_4 con la T. Los estudios de DRX [23] revelan que Na_2SO_4 sufre tres transiciones de fase a temperaturas crecientes:



La fase III (tipo Na_2CrO_4) es isoestructural con HP- Li_2SO_4 (Figura 7.3c), la fase II es tipo fayalita (Fe_2SiO_4) u olivino (Mg_2SiO_4), mientras que la fase hexagonal I- Na_2SO_4 es del tipo γ - K_2SO_4 . Las tres subredes $[\text{Na}_2\text{S}]$ son del tipo Ni_2In aunque las dos primeras son distorsiones ortorrómbicas y sólo I- Na_2SO_4 reproduce exactamente la estructura hexagonal de la fase HP- Na_2S (Figura 7.1c).

Las estructuras de V-, II- y I- Na_2SO_4 están representadas en las Figuras 7.5a, b y c, mientras que en las Figuras 7.5d, e y f, se han representado las redes planas 6^3 formadas al conectar uno de los átomos de Na con los átomos de S. Hay que recordar que, en la thenardita, los hexágonos Na(1)-S tipo grafeno están centrados por el segundo átomo de Na, de forma que las capas son en realidad redes 3^6 (Figura 7.5d). Por el contrario, en II- y I- Na_2SO_4 , las capas Na-S son grafenoides y el segundo átomo de Na corona el centro de los hexágonos, por encima y por debajo de la capa grafenoide, como muestran las Figuras 7.5b y 7.5c (ver también Figura 7.4).



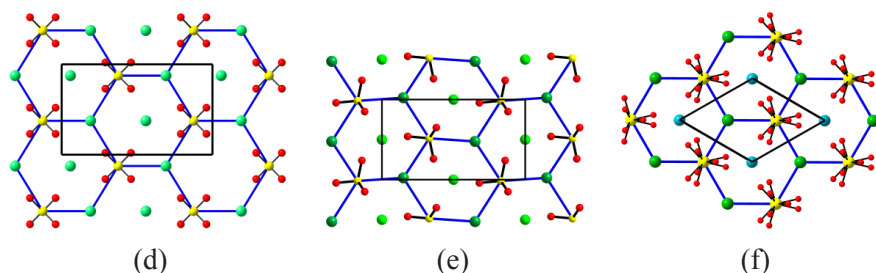


Figura 7.5. Estructuras de las fases de Na_2SO_4 . (a) Estructura tipo thenardita con el esqueleto tipo TiSi_2 . (b) Estructura de la fase II (tipo olivino; $Pnma$) en la que se ha dibujado el empaquetamiento hcp de grupos SO_4 . Los átomos de Na(1) ocupan el centro de los octaedros (Na-ocre) y los Na(2) los centros de bipirámides trigonales (Na: verde). (c) La estructura de I- Na_2SO_4 ($P6_3/mmc$) proyectada sobre el plano (110). Las líneas ocre resaltan el modelo de prismas trigonales. La línea azul resalta las capas tipo grafeno formadas por Na(1) y S, características del modelo tipo AlB_2 (Figura 7.5f). En (d), (e) y (f) se han representado las capas gráficas de las tres fases V-, II- y I- Na_2SO_4 . Recuérdese que en (d) todos los átomos, Na y S están en el mismo plano. En (e) y en (f) las planchas grafenoides alternan con las capas de Na. Sólo en (f), la fase hexagonal I, se observa el desorden de los oxígenos y la regularidad de los hexágonos. Esta capa hexagonal corresponde a la línea horizontal azul en (c).

Cuando se comparan la Figuras 7.5f y 7.5d, vemos que las capas 3^6 de V- Na_2SO_4 (Figura 7.5d) se podrían obtener idealmente si, en la estructura I- Na_2SO_4 , (Figura 7.5f) se realizara la fusión de una capa 3^6 de átomos de Na con una capa 6^3 [NaS], intercalada con ella. La fusión de ambas capas debería ir seguida de un desplazamiento relativo de las nuevas capas, unas capas respecto a otras hasta formar el apilamiento $ABCD$ de la thenardita. El paso de I- a V- Na_2SO_4 conlleva una contracción del volumen de 93 a 88 Å³ por fórmula unidad (un 5.4 %).

Estos hechos apoyan nuestra suposición de que la estructura TiSi_2 debería ser una fase intermedia entre Ni_2In y MgCu_2 (ver Tabla 7.2) [24], ya que al aumentar la temperatura, la estructura thenardita compensa la presión ejercida por el oxígeno y se dilata recuperando la estructura Ni_2In en la fase I. Los compuestos tipo thenardita (V- Na_2SO_4) y las aleaciones tipo TiSi_2 son escasos (sólo se han publicado 7 óxidos y 14 aleaciones), hecho que podría interpretarse como prueba del estrecho margen de estabilidad de este tipo estructural.

Na_2MoO_4 es uno de esos óxidos y tiene un comportamiento térmico del máximo interés. A temperatura ambiente Na_2MoO_4 es espinela pero, a temperaturas crecientes, experimenta la doble transición **espinela** → **thenardita** → **olivino**. Esta doble transición, marcada en rojo en la columna 4 del Esquema 1, justifica

el comportamiento de Na_2SO_4 al demostrar que la thenardita debe ser, como se ha sugerido, un estadio intermedio en la transición olivino \rightarrow espinela [24].

Esquema 1. Las transiciones de fase experimentadas por las aleaciones AB_2 y por los correspondientes óxidos AB_2O_4 a alta temperatura o alta presión desde la fluorita a las fases de Laves. El solapamiento de las transiciones parciales produce en conjunto el “*Paseo Estructural*” descrito a lo largo de este texto. El viaje comienza con la estructura fluorita y finaliza en la estructura tipo MoSi_2 que se descompone a presiones más elevadas. La columna 1 contiene los tipos de estructura. La columna 2 contiene todos los compuestos binarios AB_2 que sufren las transiciones parciales. Las columnas 3 and 4 contienen los correspondientes óxidos AB_2O_4 cuyas subestructuras catiónicas experimentan transiciones similares a las de la columna 2. Ambas forman los dos caminos concurrentes de las transiciones seguidas respectivamente por las aleaciones y los óxidos, denominadas como “*Paseos Estructurales*” [24].

Tipo de Estructura	Aleaciones	Blendas rellenas Fluoritas rellenas	Cuarzitas rellenas
Fluorita (CaF_2)	Li_2S , Na_2S , Na_2Se , Ag_2S	$\text{CsLi}(\text{CrO}_4)$, $\text{CsLi}(\text{MoO}_4)$ LiNaSO_4 $\text{HT-Li}_2\text{SO}_4$ (Fluorita)	Ca_2GeO_4 , Ca_2SiO_4 KLiSO_4 , KLiBeF_4
↓			
CaF_2 distorsionada		$\text{RT-Li}_2\text{SO}_4$	
∩	Ni_2Al	Na_2SO_3 , K_2SO_3 , $\text{HT-Cs}_2(\text{SO}_4)$	Na_2SeO_3
Fe_2P	BaCl_2		LiCaPO_4 , LiNaSO_4
↓			
Cotunnita PbCl_2	Li_2S , Na_2S , Rb_2S , Cs_2S Ag_2S , BaCl_2	CsLiCrO_4 , KLiSO_4 Cs_2SO_4 , K_2SO_4	Na_2SO_4 , Ag_2SO_3 Ca_2SiO_4
↓			
Ni_2In	Li_2S , Na_2S , K_2S Rb_2S , Mg_2Si	$\text{HP-Li}_2\text{SO}_4$, $\text{HT-Na}_2\text{SO}_4$ $\text{HT-K}_2\text{SO}_4$, KLiSO_4 HP-CsLiCrO_4 $\text{HT-Cs}_2\text{SO}_4$	<i>olivinos</i> $\text{HT-Na}_2\text{MoO}_4$ $\text{HT-Ca}_2\text{GeO}_4$, Mn_2GeO_4 $\text{HT-Ca}_2\text{SiO}_4$
↓			
TiSi_2	Rb_2S ?	Na_2SO_4	$\text{HT-Na}_2\text{MoO}_4$ Na_2SeO_4
↓			
Fases de Friauf-Laves MgCu_2	FeMoGe , VCoSI $\text{Mg}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Si}$ $\text{Ge}_{0.45}\text{MnNi}_{1.55}$ $\Psi\text{-Mn}_2\text{Ge}$		<i>espinelas</i> Na_2MoO_4 Mg_2SiO_4 $\text{HP-Mn}_2\text{GeO}_4$

Las transiciones que acabamos de describir no deben contemplarse como fenómenos aislados sino que enlazan con transformaciones sufridas por otros compuestos, analizadas exhaustivamente por Vegas [24]. De ese trabajo hemos extraído parte del Esquema 1 en el que se ha recogido toda la secuencia de transiciones, denominada como “*Paseo Estructural*” [24]. Las transiciones discutidas en esta sección se encuentran al comienzo de dicho *paseo* en [24]. Las restantes serán discutidas mas adelante.

7.4.3. Compuestos de K y Rb

K_2SO_4 es dimorfo: β - K_2SO_4 es estable a T ambiente y γ - K_2SO_4 , es estable por encima de 859 K. La subestructura [K_2S] de la fase β es del tipo cotunnita (anti-PbCl₂) (*Pnma*) mientras que la fase γ adopta la estructura de I-Na₂SO₄ (*P6₃/mmc*), con una subred tipo Ni₂In. Los grupos SO₄ están desordenados al igual que en la sal de Na. Ambas estructuras ya fueron descritas en las Figuras 4.3a y 4.4a.

K_2SO_4 no se comporta como los compuestos de Na y Rb. Si en condiciones normales la fase estable es la fase β (anti-cotunnita), la transición esperable a alta temperatura sería anti-cotunnita \rightarrow anti-CaF₂, al igual que en Li₂SO₄ (Figura 7.3) (transitar hacia fases de más baja presión). Sin embargo, la estructura transita a Ni₂In. Este comportamiento inverso puede deberse a pequeñas diferencias en la estabilidad de algunas de las fases. Recordemos que la fase cotunnita de K₂S, no se pudo observar en los experimentos de DRX a alta presión [5]. Los sulfatos de Rb siguen la misma tendencia que los de K como se muestra en la Tabla 7.2.

7.4.4. Compuestos de Cs

En condiciones normales, Cs₂SO₄ es tipo β - K_2SO_4 . Su subestructura [Cs₂S] es anti-cotunnita y además, coincide con la estructura del sulfuro Cs₂S (véanse Tabla 7.2 y Esquema 1). La estructura está representada en la Figura 7.6a. A alta temperatura, el compuesto sufre dos transiciones de fase [25]: por encima de 927 K se convierte en hexagonal (*P6₃/mmc*) (tipo I-Na₂SO₄) cuya subestructura [Cs₂S] es tipo Ni₂In (Figura 7.6b). A 993 K, Cs₂SO₄ estabiliza el esqueleto infrecuente de la aleación Ni₂Al (Figura 7.6c) que también se encuentra en los sulfitos Na₂SO₃ y K₂SO₃. La fase hexagonal tipo Ni₂In también muestra el desorden rotacional de los grupos SO₄ como en los análogos de Na y K (Figura 7.6b).

La correlación entre las temperaturas a las cuales se obtienen cada una de las fases resulta difícil porque las dos transiciones no se han observado en el mismo experimento. Las tres estructuras se encuentran representadas en las Figuras 7.6a, b y c, junto con la estructura tipo Ni_2Al (Figura 7.6d) y la de los sulfitos Na_2SO_3 y K_2SO_3 (Figura 7.6e). Como puede observarse, la estructura Ni_2Al es una distorsión de la Ni_2In (compárese con la Figura 7.1c). Los prismas trigonales Ni_6 son asimétricos y el átomo de Al está desplazado del centro de los prismas.

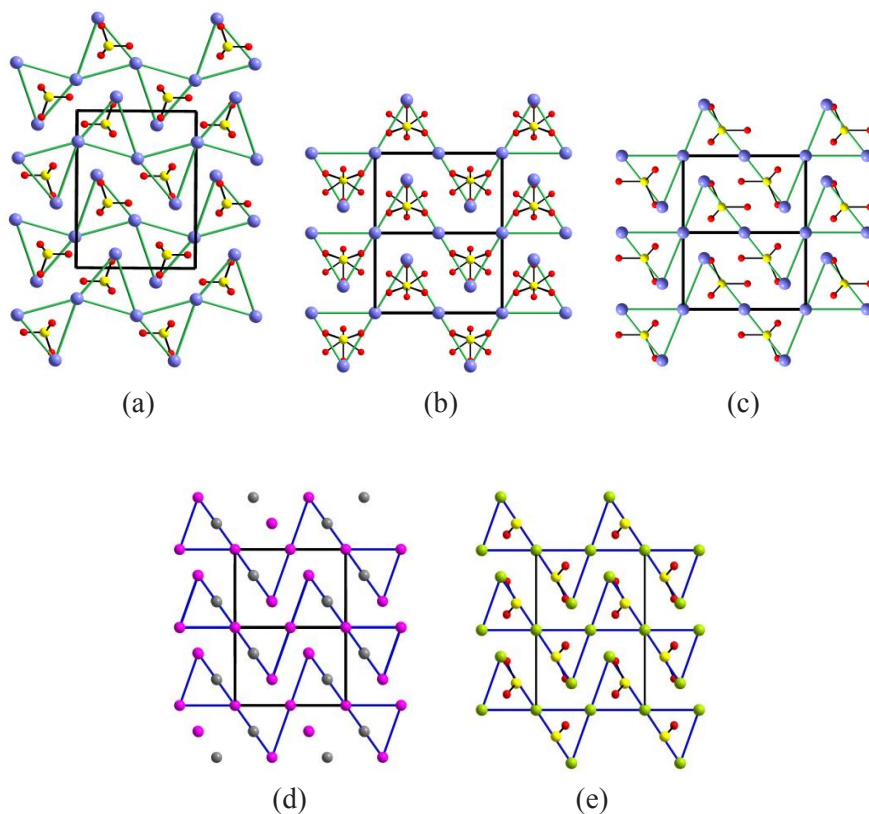


Figura 7.6. (a) Estructura a P y T ambiente de Cs_2SO_4 cuyo esqueleto Cs_2S es del tipo cotunnita ($Pnma$). (b) Estructura hexagonal ($P6_3/mmc$), estable por encima de 927 K. Es isoestructural con $\text{I-Na}_2\text{SO}_4$ y su subestructura $[\text{Cs}_2\text{S}]$ es tipo Ni_2In . Obsérvese el desorden de los grupos sulfatos. (c) Fase obtenida a 993 K cuyo esqueleto $[\text{Cs}_2\text{S}]$ es tipo Ni_2Al . (d) Estructura trigonal ($P\bar{3}$) de Ni_2Al proyectada en el plano (110). Ni: púrpura, Al: gris. (e) La estructura de los sulfitos M_2SO_3 ($M = \text{Na}, \text{K}$) cuya subred catiónica es también Ni_2Al . Na: verde, S: amarillo, O: rojo.

Esta relación estructural es de la mayor importancia pues Ni_2Al es otro “*eslabón perdido*” en la cadena de transiciones del Esquema 1. Es un paso intermedio entre las estructuras CaF_2 y PbCl_2 y da sentido químico a las estructuras de los sulfitos Na_2SO_3 y K_2SO_3 representados en la Figura 7.6e [24], cuyo menor contenido de O no llega a alcanzar las estructuras cotunnita o Ni_2In .

El mecanismo que transforma CaF_2 en Ni_2Al fue descrito en detalle por Vegas [24], mostrando que la estructura Ni_2Al puede derivarse de CaF_2 por un mecanismo de desplazamiento de planos atómicos hace que los cubos vacíos de la estructura anti-fluorita de Na_2S sean rellenos con átomos de Na, produciendo así una fase más densa. Al igual que ocurría con las estructuras tipo thenardita y TiSi_2 , las de tipo $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Ni}_2\text{Al}$ también son escasas, indicando que su rango de estabilidad debe ser muy restringido; sólo se conocen 3 óxidos y 2 aleaciones.

7.4.5. Mg_2Si y Mg_2SiO_4 (forsterita)

Mg_2Si es anti- CaF_2 (véase Tabla 6.1) y el óxido Mg_2SiO_4 (forsterita) pertenece a la familia del olivino cuya subestructura [Mg_2Si] es una distorsión ortorrómbica ($Pnma$) del tipo Ni_2In . El cambio estructural se explicaría por la presión ejercida al insertar átomos de O, induciendo en la subred [Mg_2Si] la doble transición anti- $\text{CaF}_2 \rightarrow$ anti- $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$. Dicha transición ha sido observada experimentalmente en el silicuro Mg_2Si por difracción de Rayos X a alta presión “in situ” por diversos autores. La doble transición fue observada a presiones de hasta 23.0 GPa [13] de acuerdo con las predicciones de cálculos teóricos [26]. Aunque estos resultados no pudieron ser confirmados [27], las dos fases han sido identificadas por medidas de resistividad eléctrica hasta 25.4 GPa [28]. Además, la fase anti-cotunnita de Mg_2Si se ha estabilizado en muestras dopadas con Al en el rango de composición $\text{Mg}(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Si}$ ($0.3 < x < 0.8$) [29].

Lo importante es que Mg_2SiO_4 sigue la tendencia observada en los sulfatos que se ve reforzada por la estabilización de la estructura $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ (tipo Ni_2In) [30] en el olivino Ni_2SiO_4 y también en el par $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Co}_2\text{SiO}_4$.

Otra propiedad importante de Mg_2SiO_4 es que a presiones elevadas sufre la transición olivino \rightarrow espinela [31] que es de la mayor importancia en Geofísica. Recordemos que en el Capítulo 6 (Figura 6.8) vimos que la subestructura [MgAl_2] en la espinela (Al_2MgO_4) es tipo MgCu_2 (fases cúbicas de Laves) y en este contexto, cabría preguntarse si la secuencia

estructural anti- $\text{CaF}_2 \rightarrow$ anti- $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ no podría continuar hasta la transición $\text{Ni}_2\text{In} \rightarrow \text{MgCu}_2$, implícita en la transición olivino \rightarrow espinela en Mg_2SiO_4 .

La formación de la fase cúbica de Laves (C15) en la aleación Mg_2Si , en presencia de pequeñas cantidades de Sn ($\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$) [32], es un logro de gran importancia porque da sentido a la secuencia de transiciones $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{InNi}_2 \rightarrow \text{MgCu}_2$, tanto en las aleaciones como en óxidos. Este paralelismo está expresado en las Tablas 6.1, 7.2 y también en el Esquema 1 (ver Na_2MoO_4) y da sentido químico a las transiciones a alta temperatura de la thenardita $\text{V-Na}_2\text{SO}_4$, así como a la transición olivino \rightarrow espinela a alta presión.

7.5. EXTENSIÓN A OTRAS FAMILIAS DE ESTRUCTURAS

En la Tabla 7.3 se han actualizado los compuestos que poseen esqueletos tipo PbCl_2 or Ni_2In , algunos de ellos discutidos con anterioridad. Otros, sin embargo, se han añadido a la Tabla para indicar que tales similitudes estructurales son muy comunes. Como veremos a continuación, un total de 15 familias de óxidos poseen subredes catiónicas idénticas, en composición y estructura, a sus aleaciones madres. Muchas de ellas fueron descritas en un extenso artículo [33].

7.5.1. La estructura de NaKSO_4

NaKSO_4 es de gran interés. Se le ha incluido en la Tabla 7.3, a pesar de ser una sal doble, porque su esqueleto catiónico $[\text{NaKS}]$ adopta la estructura tipo cotunnita. Recordemos que esta estructura no se había encontrado entre las fases de Na_2SO_4 pero que sí estaba presente en $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. En otras palabras, la substitución de uno de los dos átomos de Na por un átomo de K recupera la estructura anti-cotunnita *perdida*. Igualmente interesante es el sulfato doble LiNaSO_4 que a 818 K forma una estructura cúbica que se supone sea del tipo CaF_2 , una fase que tampoco se había observado en la serie de estructuras de Na_2SO_4 . Recordemos, sin embargo, que dicha estructura se ha obtenido en la fase alta temperatura de Li_2SO_4 (Figura 7.3a).

La conclusión es que Na_2SO_4 está muy cerca de completar la secuencia de fases: *anti-fluorita* – *anti-cotunnita* – Ni_2In – *thenardita*, lo cual indica que un estudio completo de los sulfatos y selenatos podría llenar los *vacíos* en las secuencias estructurales; un interesante ejercicio práctico para estudiantes.

Tabla 7.3. Compuestos con ordenamientos catiónicos tipo cotunnita ($PbCl_2$) or tipo Ni_2In . Tienen la misma estructura que sus aleaciones madres. Na_2SO_3 , K_2SO_3 y $NaKSO_4$ se han resaltado en cursiva para subrayar que se apartan de ambos modelos como se ha descrito en el texto. Las fases de Li_2SO_4 corresponden a esqueletos fluorita (HT), d- CaF_2 (fluorita distorsionada) y Ni_2In (HP).

Aleaciones	Tipos Estructurales de las aleaciones	Óxidos	Ordenamiento Catiónico de los óxidos
Li_2S	CaF_2 , Li_2S , $PbCl_2$	Li_2SO_4	CaF_2 , Li_2S (d- CaF_2), Ni_2In
Ca_2Si	$PbCl_2$	Ca_2SiO_4	$PbCl_2$, $NiIn$
Sr_2Si	$PbCl_2$	Sr_2SiO_4	$PbCl_2$
Ba_2Si	$PbCl_2$	Ba_2SiO_4	$PbCl_2$
Sr_2Ge	$PbCl_2$	Sr_2GeO_4	$PbCl_2$
Cs_2S	$PbCl_2$, Ni_2In	Cs_2SO_4	$PbCl_2$, Ni_2In , Ni_2Al
Cs_2Se	$PbCl_2$	Cs_2SeO_4	$PbCl_2$
Na_2S Na_2S	CaF_2 , $PbCl_2$, Ni_2In CaF_2 , $PbCl_2$, Ni_2In	<i>Na_2SO_3</i> Na_2SO_4 <i>$NaKSO_4$</i>	Ni_2Al $TiSi_2-Ni_2In$ $PbCl_2$
K_2S	CaF_2 , Ni_2In	<i>K_2SO_3</i> K_2SO_4	Ni_2Al $PbCl_2$, Ni_2In
Ni_2Si	$PbCl_2$, Ni_2In	Ni_2SiO_4	Ni_2In
$CoMnSi$	Ni_2In	$CoMnSiO_4$	Ni_2In
$KZnP$	Ni_2In	$KZnPPO_4$	Ni_2In
Mn_2Ge	Ni_2In	Mn_2GeO_4	Ni_2In

7.5.2. Las perovskitas (RE)AlO₃

En el Capítulo 4 vimos que algunos compuestos ABO_3 poseían esqueletos [AB] del tipo CrB (B33) o del tipo CsCl (B2). Recordemos los ejemplos de $KClO_3$ y $BaSnO_3$. En la Tabla 7.4, están listados los compuestos que se ajustan a este modelo.

En condiciones normales, las estructuras más estables para las aleaciones (RE)Al son de los tipos AlCe o AlDy. Según Schob y Parthé [34] la estructura CsCl sería metaestable para esos compuestos. De hecho, la estructura B2 de la aleación LaAl sólo se puede obtener por enfriamiento brusco del líquido [35]. Más aún, en algunos compuestos (Ln)Al, la estructura B2 no ha podido aislarse como fase pura. Es notorio que las estructuras tipo AlCe y AlDy contengan fragmentos de un esqueleto muy distorsionado del tipo CsCl (Figura 7.7).

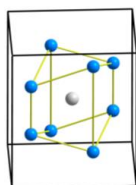


Figura 7.7. Cubo extremadamente distorsionado de Ce_8 centrado por el átomo de Al en la aleación CeAl. Ce: azul, Al: gris.

Como vimos en el Capítulo 4 (Figura 4.11), las estructuras CrB y CsCl están relacionadas por la transición B1-B33-B2. Recordemos el ejemplo paradigmático de la aleación BaSn (Capítulo 4) al que habría que añadir el dimorfismo de las aleaciones AlSc y AlY que están insertas en la Tabla 7.4 y cuyos compuestos pertenecen a dos grupos estructurales:

- Las aleaciones AuLa y BaT ($T = Si, Ge, Sn$) pertenecen al tipo CrB.
- Las aleaciones binarias de las (RE) con elementos del Grupo 13 son tipo CsCl.

Muchos óxidos ABO_3 son perovskitas cuyo esqueleto catiónico es tipo CsCl [36]. Este resultado es importante porque todas las perovskitas (RE)AlO₃ estabilizan fases metaestables de las aleaciones (RE)Al. En otros casos, la estructura B33 de la aleación, al oxidarse, sufre la transición B33 \rightarrow B2 (CsCl).

Tabla 7.4. Compuestos ABO_3 cuyos esqueletos AB poseen las estructuras tipos CrB o CsCl. Los últimos son las perovskitas ABO_3 .

Óxidos ABO_3	Subestructuras AB en los óxidos	Estructuras de las aleaciones AB
AuLaO ₃	CrB	CrB
BaSiO ₃	CrB	CrB
BaGeO ₃	CrB	CrB
BaSnO ₃	CsCl	CrB, CsCl
AlScO ₃	CsCl	CrB, CsCl
AlLaO ₃	CsCl	AlCe, CsCl
AlCeO ₃	CsCl	AlCe, CsCl
AlPrO ₃	CsCl	AlDy, AlCe, CsCl
AlNdO ₃	CsCl	AlDy
AlSmO ₃	CsCl	AlDy, CsCl
InYO ₃	CsCl	CsCl
InLaO ₃	CsCl	CsCl
InNdO ₃	CsCl	Posiblemente CsCl

7.5.3. La familia de los apatitos

El fluoroapatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ y el hidroxiapatito fueron estudiados en los Capítulos 4 y 6 (véanse Figuras 4.1 y 6.5). Los compuestos de esta familia están listados en la Tabla 7.5 y pueden separarse en dos grupos: el primero, formado por fosfatos y arsenatos de metales alcalinotérreos y el segundo, por silicatos de las tierras raras (RE). Recordemos la equivalencia apatito- Mn_5Si_3 (Figura 4.2) descubierta por Wondratschek, Merker y Schubert [37].

La Tabla 7.5 contiene todos los óxidos ternarios cuyas subestructuras catiónicas son del tipo Mn_5Si_3 . En algunos de los silicatos de las tierras raras, como en $\text{Gd}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, la mayor valencia de los grupos SiO_4 , produce vacantes en las posiciones del Gd. Por el contrario, en $\text{MnSm}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, la sustitución parcial del Sm(III) por Mn(II) produce una ocupación completa.

Tabla 7.5. Compuestos con estructura tipo apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Las subredes catiónicas de los óxidos de la parte alta de la tabla tienen la misma estequiometría y estructura que la correspondiente aleación, tipo Mn_5Si_3 .(*) Descubierto por Wondratschek et al. [37]. (**) Descubierto por OKH [1].

Compuestos del tipo Apatite	Subestructura Catiónica	Aleaciones Correspondientes
<i>*Ca₅(PO₄)₃(F, OH)</i>	<i>Ca₅P₃H</i>	<i>Ca₅P₃H</i>
**Y ₅ (SiO ₄) ₃ N	Y ₅ Si ₃	Y ₅ Si ₃ (Mn ₅ Si ₃)
Ca ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	Ca ₅ As ₃	Ca ₅ As ₃ H (Mn ₅ Si ₃)
Sr ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	Sr ₅ As ₃	Sr ₅ As ₃ (Mn ₅ Si ₃)
CaNd ₄ (SiO ₄) ₃ O	CaNd ₄ Si ₃	Ba ₅ As ₃ (Mn ₅ Si ₃)
La _{4.67} (SiO ₄) ₃ O	La _{4.67} Si ₃	La ₅ Si ₃ (Mn ₅ Si ₃)
CaLa ₄ (SiO ₄) ₃ O	CaLa ₄ Si ₃	La ₅ Si ₃ (Mn ₅ Si ₃)
Ce _{4.67} (SiO ₄) ₃ O	Ce _{4.67} Si ₃	Ce ₅ Si ₃ (Mn ₅ Si ₃)
Sm _{4.67} (SiO ₄) ₃ O	Sm _{4.67} Si ₃	Sm ₅ Si ₃ (Mn ₅ Si ₃)
MnSm ₄ (SiO ₄) ₃ O	MnSm ₄ Si ₃	Sm ₅ Si ₃ (Mn ₅ Si ₃)

El compuesto $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ es importante para la comprensión de la propia estructura del apatito. El compuesto es el análogo de As del fluoroapatito, con la sustitución de los átomos de F/OH por átomos de Cl. Cuando comenzamos a escribir este libro, observamos que el compuesto $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ preservaba la estructura del arseniuro Ca_5As_3 , mientras que el apatito mismo estabilizaba una subestructura Ca_5P_3 (tipo Mn_5Si_3) que no se había observado nunca. En ese momento el desigual comportamiento de

ambos compuestos, arseniato y fosfato, fue atribuido a la posible inestabilidad de Ca_5P_3 a presión ambiente, un esqueleto que podrían estabilizar los átomos de O.

El hecho de que la estructura de Ca_5As_3 se preservara en $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ estaba de acuerdo con la tendencia de que los compuestos de elementos más pesados (As en este caso) adopten las estructuras de las fases HP de los elementos más ligeros (fósforo). Esta idea hacía suponer que la subestructura [Ca_5P_3] del apatito pudiera ser una fase alta presión del fosfuro Ca_5P_3 , inducida por la presión de los átomos de O.

Sin embargo, Xie et al., [38] observaron que durante la síntesis de nuevas formas de Ca_3P_2 , se encontraba un compuesto secundario de fórmula $\text{Ca}_3\text{P}_3\text{H}$, con la misma estructura que la de los cationes en el apatito. Este nuevo compuesto explicaba satisfactoriamente la existencia del hidroxiapatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ como un óxido que preserva la estructura de su aleación madre. La existencia del análogo $\text{Ca}_5\text{As}_3\text{H}$ [39, 40] refuerza las equivalencias recogidas en la Tabla 7.5. Ambos hidruros satisfacen las reglas de valencia que no se cumplieran con la estequiometría Ca_5P_3 .

7.5.4. La familia de los sulfuros y seleniuros divalentes MS y MSe

Los sulfuros y seleniuros de los metales divalentes están recogidos en la Tabla 7.6. Son compuestos derivados de metales de los Grupos 2, 10 y de Pb (II).

Tabla 7.6. Calcogenuros de metales divalentes y sus respectivos óxidos. En la última columna se han listado los tipos estructurales de las subredes catiónicas. (dist = distorsionado; rel = relacionado)

Aleación	Tipo de Estructura	Óxidos	Subred Catiónica
MgS	NaCl	MgSO_4	NiAs
CaS	NaCl, CsCl	CaSO_4 anhidrita	NaCl
SrS	NaCl, CsCl	SrSO_4	FeB, NaCl
BaS	NaCl	BaSO_4	FeB, NaCl
PbS	NaCl	PbSO_3 , PbSO_4	FeB
ZnS	Blenda, wurtzita, NaCl	ZnSO_4	Blenda, NiAs
CdS	Wurtzita, CrN, NaCl	CdSO_3 , CdSO_4	NaCl-rel. NiAs
HgS	Blenda, cinabrio, NaCl	HgSO_4	dist.-NaCl
MgSe	NaCl	MgSO_3 , MgSO_4	dist.-NaCl/----

Aleación	Tipo de Estructura	Óxidos	Subred Catiónica
CaSe	NaCl	-----	-----
SrSe	NaCl	SrSeO ₄	Monazita
BaSe	NaCl	BaSeO ₄	dist. NaCl
PbSe	NaCl, CsCl	PbSeO ₄	Monazita
ZnSe	Blenda, cinabrio, NaCl	ZnSeO ₄	dist- NaCl
CdSe	Wurtzita, NaCl	CdSeO ₄	CsCl
HgSe	Blenda, cinabrio, NaCl	HgSeO ₃ , HgSO ₄	CsCl/-----

Todos los tipos estructurales de la columna 2 participan del “Paseo Estructural” del Esquema 1 en [24]: *blenda/wurtzita* → *cinabrio* → *NaCl* → *CsCl*. De ellas, las siguientes transiciones se han observado experimentalmente:

ZnSe: Blenda /wurtzita → cinabrio → NaCl

CdSe: Wurtzita → NaCl → *Cmcm* → *Cmcm* distorsionado

HgSe: Blenda → cinabrio → NaCl → *Cmcm*

7.5.5. La doble transición ZnS-NaCl-CsCl

Esta doble transición se ha considerado tradicionalmente como un proceso lógico si se analizaba desde el punto de vista del aumento del CN con la presión. El CN aumenta de 4-6-8, respectivamente. Sin embargo, la presencia de la estructura tipo cinabrio en algunos compuestos II-VI tales como ZnSe, ZnTe, HgS (cinabrio mismo) [41], es problemático porque su CN = 4 es igual que en la blenda y en la wurtzita. Un análisis topológico realizado con el código ToposPro [20] ha revelado que, en HgS, los segundos vecinos están situados a distancias relativamente cortas de manera que la estructura podría contemplarse como una fuerte distorsión del tipo NaCl, es decir, que los átomos de Hg forman una subred fcc distorsionada en el que, los átomos de S ocupan posiciones intermedias entre las de la blenda (ZnS) y las del NaCl.

Por tanto, la estructura cinabrio podría considerarse como un estado intermedio en la transición ZnS → NaCl. De hecho, el paso por la estructura cinabrio ocurre en HgS, ZnSe y HgSe (Tabla 7.6). Estos datos muestran claramente que la mayoría de los óxidos listados en la columna 3 estabilizan estructuras tipo NaCl o NiAs y que compuestos tales como CdSe y HgSe se transforman, a mayores presiones, en la estructura B2 (CsCl).

Si comparamos las columnas 2 y 4, veremos que en otras aleaciones AX del tipo NaCl, las subestructuras cationicas de los óxidos son del tipo FeB

(B27). Sin embargo, también aquí, al calentar el óxido se compensa el efecto de la presión y la estructura revierte a NaCl. Así ocurre en SrSO_4 , BaSO_4 y EuSO_4 , que se comportan como KClO_4 , tal como se describió en el Capítulo 4 (Figuras 4.11 y 4.12).

En este contexto, la formación de la estructura NiAs en MgSO_4 , ZnSO_4 y CdSO_4 (Tabla 7.6) representa una dificultad. Tradicionalmente, NiAs se ha considerado la variante hexagonal de la cúbica NaCl. Por ello, se podría especular con el hecho de que las subredes tipo NiAs de $[\text{ZnS}]$ y $[\text{CdS}]$ en los sulfatos ZnSO_4 y CdSO_4 , respectivamente, podrían verse como el resultado de una transición que involucre a compuestos hexagonales, *wurtzita transformándose en NiAs*, de igual forma que las *blendas* cúbicas se transformarían en *NaCl*. MgSO_4 no cumpliría con este modelo, si bien, MgS (NaCl) adopta la estructura NiAs en capas delgadas [42].

7.5.6. Anhidrita CaSO_4

CaSO_4 ilustrará de nuevo el papel de los átomos de O como productores de presión así como el efecto inverso de la temperatura. La anhidrita puede considerarse como el producto de la oxidación de CaS (NaCl-type). Es ortorrómbica ($Cmcm$) y su subestructura $[\text{CaS}]$ (Figura 7.8a) es del tipo NaCl muy distorsionada.

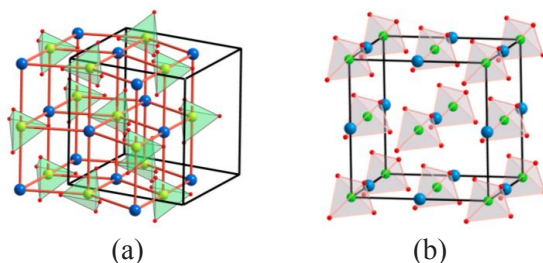


Figura 7.8. (a) Estructura ortorrómbica ($Cmcm$) de la anhidrita (CaSO_4). La subred CaS es tipo NaCl fuertemente distorsionada. Ca: azul, SO_4 : tetraedros verdes. (b) Fase HT de NaClO_4 que, al igual que la anhidrita, recupera la estructura regular NaCl de la aleación.

A alta temperatura CaSO_4 sufre la transición $Cmcm \rightarrow Fm\bar{3}m$, en la cual la subestructura $[\text{CaS}]$ recupera la estructura cúbica (NaCl) del CaS, representada en la Figura 7.8b. Los datos estructurales de la fase de alta temperatura no han sido publicados, pero su existencia se ha dado por segura [43]. Es importante añadir que pequeñas cantidades de Sr en $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SO}_4$ ($x = 0 - 0.3$) también estabilizan la fase cúbica del sulfato [44]. Su parámetro de celdilla ($a = 7.06 \text{ \AA}$) es comparable al de la fase HT- NaClO_4 ($a = 7.25 \text{ \AA}$) (Figura 4.12a). Recordemos que también sufre la transición $Cmcm \rightarrow Fm\bar{3}m$.

7.5.7. Las estructuras de ZnS y ZnSO₄

El comportamiento del par ZnS/ZnSO₄ es elocuente, como muestra la Figura 7.9. Si la estructura cúbica ($F\bar{4}3m$) de la blenda (ZnS) se oxida, obtenemos la fase de ZnSO₄, estable a temperatura ambiente que es una distorsión ortorrómbica ($Pnma$) del tipo NiAs. Recordemos que a alta presión, ZnS sufre la transición *blenda* \rightarrow *NaCl*. Como ya advertimos en la sección anterior (Tabla 7.6) los átomos de O, no estabilizan una estructura cúbica NaCl sino el análogo hexagonal tipo NiAs (véase Figura 7.9).

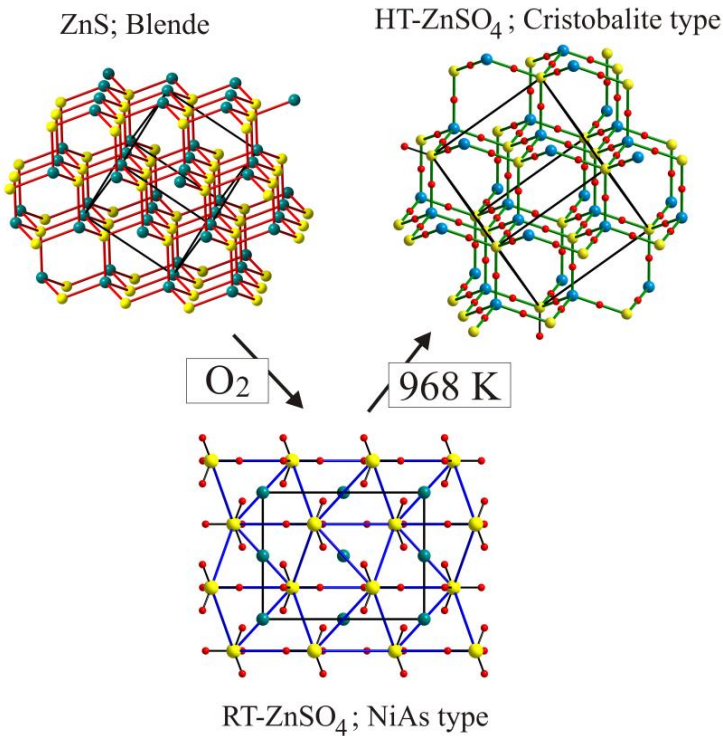


Figura 7.9. Esquema de la oxidación de la blenda (ZnS) para formar la estructura tipo NiAs de ZnSO₄. Al calentar el sulfato, la fase tipo NiAs se transforma en una estructura tipo cristobalita (SiO₂) cuyo esqueleto [ZnS] recupera la estructura de la blenda. Zn: azul, S: amarillo, O: rojo.

Lo importante es que a 968 K la estructura $Pnma$ de ZnSO₄ transita a una estructura cúbica tipo cristobalita (SiO₂) cuya subred [ZnS] recupera la estructura original de la blenda (ver Figura 7.9). Recordemos que el Si también recupera su estructura en la transición cuarzo \rightarrow cristobalita a alta temperatura (Figura 4.13).

7.5.8. Otros Compuestos

Los disulfuros K_2S_2 y Rb_2S_2 corroboran esta idea [33, 45]. En ellos, los átomos de K y Rb forman empaquetamientos irregulares hcp en los que grupos S_2^{2-} ocupan dos octaedros contiguos. El resultado es una distorsión de la estructura tipo-NiAs (Figura 7.10a). Los óxidos $K_2S_2O_6$ y $Rb_2S_2O_6$ mantienen el esqueleto del disulfuro como se muestra en la Figura 7.10b.

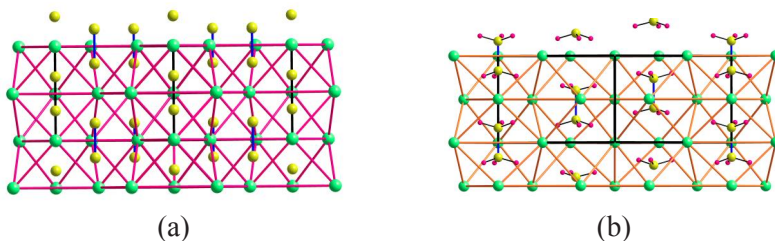


Figura 7.10. (a) Estructura hexagonal de K_2S_2 proyectada sobre (110). Las líneas rojas conectan los átomos de K que forman un hcp distorsionado en el que todos los huecos octaédricos están ocupados por los átomos de S. Las líneas azules unen los halterios S_2 . K: verde; S: amarillo. (b) La estructura de $K_2S_2O_6$ proyectada sobre (110). La inserción de 6 átomos de oxígeno no modifica el esqueleto K_2S_2 . K: verde; S: amarillo; O: rojo. Nótese el desplazamiento del origen entre ambas Figuras.

Rb_3Bi y Cs_3Bi también se ajustan al modelo. Ambas aleaciones son fases de alta temperatura. Son cúbicas ($Fm\bar{3}m$), del tipo- Fe_3Al y pueden describirse como una estructura tipo NaCl de $RbBi$ ($CsBi$) cuyos $2n$ huecos tetraédricos de la subred fcc-Bi están ocupados por los otros dos átomos de Rb (Cs) (Figura 7.11a). Los correspondientes óxidos Rb_3BiO_3 y Cs_3BiO_3 (Figura 7.11b) [46, 47] distorsionan sus respectivas subestructuras, preservando la topología de las aleaciones como muestran las Figuras 7.11a y 7.11b.

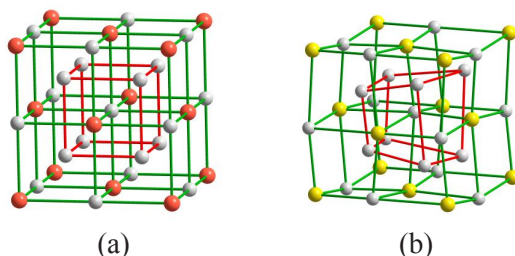


Figura 7.11. (a) Perspectiva de la celdilla cúbica de Rb_3Bi (tipo Fe_3Al). Rb: gris, Bi: marrón. (b) Subred de Rb_3Bi en el óxido Rb_3BiO_3 . Bi: amarillo, Rb: gris. Los átomos de O se han omitido.

Como último ejemplo analizaremos el par $\text{In}_2\text{S}_3/\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, representado en la Figura 7.12. Siguiendo la pauta de los óxidos del Grupo 13, In_2S_3 es tipo corindón ($R\bar{3}c$) a altas presiones y altas temperaturas. Cuando este sulfuro se oxida a $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, la presión ejercida por los átomos de O, hace que la red In_2S_3 pierda su estructura corindón, y forme una estructura monoclinica. Sin embargo, a alta temperatura, la fase monoclinica revierte a una fase trigonal ($R\bar{3}$) cuya subestructura $[\text{In}_2\text{S}_3]$ recupera de nuevo la estructura corindón del sulfuro (Figura 7.12b). Idéntico comportamiento tienen los sulfuros de Al, Sc, Cr, Fe, Ga, Y y Er.

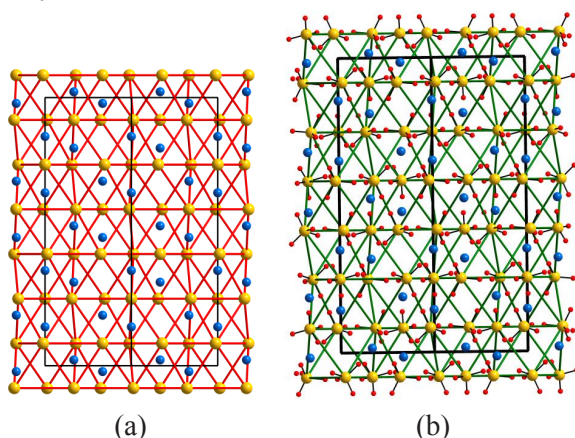


Figura 7.12. (a) Estructura tipo corindón ($R\bar{3}c$) de In_2S_3 obtenida a HT-HP. La estructura está proyectada en el plano (110) de la celdilla hexagonal. S: amarillo, In: azul; (b) La estructura de alta temperatura ($R\bar{3}$) del sulfato $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ en la misma proyección. S: amarillo, In: azul, O: rojo.

7.6. LOS CATIONES NO SON ESFERAS INDEPENDIENTES. EL CONCEPTO DE AMM

Los resultados presentados en este capítulo abarcan una gran cantidad de óxidos cuyas subestructuras catiónicas están relacionadas topológicamente a las de sus respectivas aleaciones. Las coincidencias encontradas en la literatura citada no pueden verse ya como relaciones excepcionales, sino como el resultado de una tendencia general.

De los ejemplos estudiados, cabe distinguir entre aquellos compuestos para los que la similitud entre los esqueletos se mantiene en el terreno topológico (a veces con cambios significativos de volumen) y aquellos otros compuestos en los que la coincidencia se extiende a las dimensiones de la celda unidad (volúmenes molares), como si los átomos de O simplemente ocuparan

huecos de las estructuras del elemento o aleación (los llamados compuestos intersticiales).

A este último grupo pertenecen BaGeO_3 , CaF_2 , CaO (CsCl), $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, BaSnO_3 , $(\text{RE})\text{AlO}_3$, Rb_3BiO_3 y Cs_3BiO_3 . Las razones de ese diferente comportamiento fueron, en su momento, difíciles de comprender pero tanto los experimentos como los cálculos teóricos realizados en los últimos años, nos han acercado a comprender sus causas, como veremos en capítulos posteriores.

El hecho es que los cationes no se ordenan de manera arbitraria sino que tratan de preservar la estructura de su aleación correspondiente. Los cationes ya no pueden ser tratados como “*entidades aisladas*” (esferas rígidas e independientes) que ocupan los intersticios de una matriz de oxígeno sino, más bien, que los aniones parecen ajustarse a la matriz de la aleación; es decir, se ajustan al denominado *concepto de AMM* (*aniones en matrices metálicas*) acuñado por Recio [48, 49].

Un aspecto ya discutido, pero que merece ser reconsiderado es por qué, en algunos casos (ver Tablas 7.4 a 7.7), los cationes reproducen las fases de la aleación, estables en condiciones ambientales [$\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})/\text{Ca}_5\text{P}_3\text{H}$], mientras que en otros casos, los cationes se ordenan como en las fases de alta presión (véanse las fases de Na_2SO_4). Una posible explicación podría ser que el ordenamiento en el óxido depende del rango de estabilidad de una determinada fase de la aleación. Si la transición sufrida por la aleación ocurre a presiones muy altas, la presión ejercida por el O podría no ser suficiente para inducir la transición y, entonces, la fase original permanece en el óxido. Por el contrario, si la transición ocurre a presiones relativamente bajas, entonces, la estructura de alta presión de la aleación puede alcanzarse en el óxido.

Las estructuras de los cloratos alcalinos concuerdan con esta idea. Así, de acuerdo con la tendencia de que la misma transición ocurre a mayores presiones para los elementos más ligeros, las transiciones $\text{B1} \rightarrow \text{B2}$ ocurre a 30 GPa en NaCl , a 2.0 GPa en KCl , a 0.5 GPa en RbCl , mientras que CsCl ya es B2 a la presión atmosférica. En consecuencia los tres óxidos NaClO_2 , NaClO_3 y NaClO_4 adoptan la estructura B1 más o menos distorsionada pero no alcanzan la B2 . En KClO_3 , sin embargo, la subestructura [KCl] es tipo-CrB, intermedia en la transición B1-B33-B2 (ver Figuras 4.10 y 4.11). Con una presión adicional de tan sólo 0.6 GPa KClO_3 estabiliza la estructura B2 . Por último RbClO_3 ya es B2 a presión ambiente.

Los sulfatos alcalinos (Figuras 7.6 a 7.8) así como MnSeO_4 , ZnSO_4 , ZnSeO_3 and the BaSnO_3 [50] siguen esta misma tendencia y las perovskitas

(RE)AlO₃ recogidas en la Tabla 7.7 tienen dimensiones casi idénticas a las de las aleaciones (LnAl) como fue avanzado en la referencia [36].

Tabla 7.7. Distancias Ln–Ln (en Å) en las perovskitas LnAlO₃ (tipo GdFeO₃) comparables con el parámetro de celdilla *a* de las aleaciones LnAl (tipo-CsCl) en las aleaciones de fórmula.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Ho
<i>Distancias Ln-Ln en LnAlO₃</i>	3.79	3.77-3.80	3.76	3.75	3.70-3.78	3.71-3.74
Parámetros de celdilla de las aleaciones AlLn		3.86	3.82	3.74	3.74	

Un problema no resuelto aún es el por qué en RbClO₃, con 3 átomos de oxígeno, la subestructura [RbCl] es B2 (CN = 8) mientras que RbClO₄ con 4 átomos de O, estabiliza la fase FeB (B27) con un CN = 7. Una posible explicación podría ser que, en esta última, dos átomos de la misma clase están situados a distancias más cortas que los átomos de distinta clase, con lo cual la coordinación podría tomarse como 9 (7+2).

A pesar de que algunos hechos no se han explicado completamente, la tendencia general es que, en los óxidos, el CN entre cationes aumenta y que, al calentar el compuesto, el CN disminuye, hasta recuperar, en muchos casos, la estructura de la fase estable a presión ambiente.

A la luz de las estructuras discutidas hasta ahora, parece evidente que el modelo de OKH [1] no sólo tiene un valor descriptivo sino que también posee un significado físico que no pudo ser descubierto entonces. Ese significado fue intuido por Wondratschek, Merker y Schubert en 1964 [37] en un caso aislado y ahora podemos decir que el modelo de “aleaciones rellenas de oxígeno”, acuñado por OKH, se puede revisar diciendo que los óxidos son “*aleaciones reales rellenas de oxígeno*”, siempre que se tengan en cuenta las fases de alta presión.

Esta “*nueva propuesta*” representa, a nuestro juicio, un avance conceptual con respecto al modelo meramente descriptivo. Así, cuando KClO₃ es descrito como una subestructura [KCl] del tipo CrB, rellena de átomos de O, no estamos diciendo que el esqueleto [KCl], (tipo CrB), sea una curiosa coincidencia; *queremos decir que esa estructura muy probablemente existe en KCl*. El descubrimiento de este ordenamiento en NaBr y NaI [51] quiere decir que ese esqueleto no es imposible para KCl.

De igual modo, cuando describimos la estructura olivino de Mg₂SiO₄ como un ordenamiento [Mg₂Si] del tipo Ni₂In, estamos diciendo que la exis-

tencia de este ordenamiento es más que probable en vista de la estructura tipo fluorita del Mg_2Si y de la doble transición fluorita \rightarrow cotunnita $\rightarrow Ni_2In$ que ha sido experimentada y descubierta en Mg_2Si [13]. De la misma manera, el que los periodatos MIO_4 ($M = Na, K, Rb, Cs$) cristalicen con la estructura tipo scheelita, podría verse como un hecho casual. Sin embargo, cuando conocemos que capas delgadas de CsI cristalizan con una estructura relacionada a la de la scheelita, esa peculiaridad adquiere todo su sentido.

La conclusión es que podemos comprender las estructuras de los óxidos si tenemos en cuenta el papel primordial de las subredes catiónicas. De igual forma, muchas de las transiciones de fase sufridas por los óxidos quedan explicadas si los consideramos formados por *entidades preexistentes: las aleaciones*. La conclusión es que *los cationes se reconocen a sí mismos* a pesar de estar sumergidos en una matriz de oxígeno.

RESUMEN

En este capítulo son revisadas las similitudes estructurales entre subestructuras catiónicas en los óxidos y las estructuras de los elementos y/o aleaciones simples a la luz del concepto que relaciona la “oxidación y la presión”. Cuando las fases de alta presión de las aleaciones son tenidas en cuenta en el análisis estructural, el modelo de O’Keeffe y Hyde (1985) que definía las estructuras como “aleaciones rellenas de oxígeno”, adquiere un sentido físico que no pudo ser desvelado en aquel momento. Sin embargo, fue intuitivo por Wondratschek, Merker & Schubert en 1964 cuando descubrieron la similitud estructural del par de compuestos $Ca_5(PO_4)_3(OH)/Fe_5Si_3$. Ahora podemos aseverar que el modelo de “oxygen-stuffed alloys”, acuñado por OKH para definir las estructuras de los óxidos debería ser revisado ya que se trata de “aleaciones reales rellenas de oxígeno”. Esta revisión procede siempre que tengamos en cuenta las fases de alta presión. El efecto de la temperatura, como acción opuesta a la presión, da sentido a muchas otras relaciones estructurales, al mismo tiempo que explica muchas transiciones estructurales de fase.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] O’Keeffe M. and Hyde B.G. (1985) An alternative approach to non-molecular crystal structures with emphasis on the arrangements of cations. *Struct. Bond.* **61**, 77-144. <https://doi.org/10.1007/BFb0111193>

- [2] Vegas A., Romero A. and Martínez-Ripoll M. (1990) Recognizing Fragments of the Metal Structure in Metal Compounds. *J. Solid State Chem.* **88**, 594-596. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90261-U](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90261-U)
- [3] Grzechnik A., Vegas A., Syassen K., Loa I., Hanfand M. and Jansen M. (2000) Reversible Antifluorite to Anticotunnite Phase Transition in Li_2S at High Pressures *J. Solid State Chem.* **154**, 603-611. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8902>
- [4] Vegas A., Grzechnik A., Syassen K., Loa I., Hanfand M. and Jansen M. (2001) Reversible phase transitions in Na_2S under pressure: a comparison with the cation array in Na_2SO_4 . *Acta Cryst. B* **57**, 151-156. <https://doi.org/10.1107/S0108768100016621>
- [5] Vegas A., Grzechnik A., Hanfand M., Mühle C. and Jansen M. (2002) Antifluorite to Ni_2In -type phase transition in K_2S at high pressures. *Solid State Sci.* **4**, 1077- 1082. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)01360-2](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)01360-2)
- [6] Santamaría-Pérez D., Vegas A., Mühle C. and Jansen M. (2011a) High-pressure experimental study on Rb_2S : antifluorite to Ni_2In -type phase transitions. *Acta Cryst. B* **67**, 109-115. <https://doi.org/10.1107/S010876811005370X>
- [7] Santamaría-Pérez D., Vegas A., Mühle C. and Jansen M. (2011b) Structural behaviour of alkaline sulphides under compression: high-pressure experimental study on Cs_2S . *J. Chem. Phys.* **135**, 054511(8).
- [8] Santamaría-Pérez D., J. Nuss, Haines J., Jansen M. and Vegas A. (2004) Iron silicides and their corresponding oxides: a high-pressure study of Fe_5Si_3 . *Solid State Sci.* **6**, 673-678. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.03.027>
- [9] Errandonea D., Santamaría-Pérez D., Vegas A., Nuss J., Jansen M., Rodríguez-Hernández P. and Muñoz A. (2008) Structural stability of Fe_5Si_3 and Ni_2Si studied by high-pressure x-ray diffraction and ab initio total-energy calculations. *Phys. Rev. B* **77**, 094113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.094113>
- [10] Léger J.M., Haines J. and Atouf A. (1995) The Post-Cotunnite Phase in BaCl_2 , BaBr_2 and BaI_2 under High Pressure. *J. Appl. Cryst.* **28**, 416-423. <https://doi.org/10.1107/S0021889895001580>
- [11] Léger J.M. and Haines J. (1997) Crystal Chemistry of the AB_2 compounds under Pressure. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, 785-796.
- [12] Barkalov, O.I., Naumov, P.G., Felser, C. & Medvedev S.A. (2016) Pressureinduced transition to Ni_2In -type phase in lithium sul-

- fide (Li_2S). *Solid State Sci.* **61**, 220-224. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.10.002>
- [13] Jian Hao, Zou B., Zhu P.W., Gao C.X., Li Y.W., Liu D., Wang K., Lei W.W., Cui Q.L. and Zou G.T. (2009) In situ X-ray observation of phase transition in Mg_2Si under high pressure. *Solid State Comm.* **149**, 689-692. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.02.018>
- [14] Sommer H. and Hoppe R. (1977) Die Kristallstruktur von Cs_2S . Mit einer Bemerkung über Cs_2Se , Cs_2Te , Rb_2Se und Rb_2Te . *Z. anorg. allg. Chem.* **429**, 118-130. <https://doi.org/10.1002/zaac.19774290116>
- [15] Vegas A. and García-Baonza V. (2007) Pseudoatoms and Preferred Skeletons in Crystals. *Acta Cryst. B* **63**, 339-345. <https://doi.org/10.1107/S0108768107019167>
- [16] Parfitt D.C., Keen D.A., Hull S., Crichton W.A., Mezouar M., Wilson M. and Madden P.A. (2005) High-pressure forms of lithium sulphate: Structural determination and computer simulation. *Phys. Rev. B* **72**, 054121(7). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.054121>
- [17] Vegas A. and Jenkins H.D.B. (2017) A review of the oxidation–pressure concept (OPC) and extended Zintl–Klemm concept (EZKC), and the emergence of the high-pressure Ni_2In -type phase of lithium sulfide (Li_2S) rationalized by reference to a newly defined stability enhancement ratio (S). *Acta Cryst. B* **73**, 1043-1050. <https://doi.org/10.1107/S2052520617011131>
- [18] Verma A. K., Modak P. and Sharma S. M. (2017) Structural phase transitions in Li_2S , Na_2S and K_2S under compression. *J. Alloys Comp.* **710**, 460-467. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.277>
- [19] Ilyushin G.D., Blatov V.A. and Zakutkin Yu.A. (2004) Orthotetrahedral crystal structures $\text{M}_y(\text{TO}_4)_z$ (T = Si, Ge, P, As, S, Se, Cl, Br, I): geometrical-topological analysis, quasi-binary representation, and comparison with the A_yX_z compounds by the method of coordination sequences *Z. Kristallogr.* **219**, 468-478. <https://doi.org/10.1524/zkri.219.8.468.38331>
- [20] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. (2014) Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Cryst. Growth Des.* **14**, 3576-3586. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
- [21] Blatov V.A. and Proserpio D.M. (2011) Periodic-graph approaches in crystal structure prediction. Ch. 1 in *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*, ed. A. R. Oganov, Wiley-VCH: Weinheim.
- [22] Schön J.C., Cancarevic Z. and Jansen M. (2004) Structure prediction of highpressure phases for alkali metal sulfides *J. Chem. Phys.* **121**, 2289-2304. <https://doi.org/10.1063/1.1766013>

- [23] Rasmussen S.E., Jorgensen J.E. and Lundtoft B. (1996). Structures and Phase Transitions of Na_2SO_4 . *J. Appl. Cryst.* **29**, 42-47. <https://doi.org/10.1107/S0021889895008818>
- [24] Vegas A. (2011) Concurrent Pathways in the Phase Transitions of Alloys and Oxides: Towards a Unified Vision of Inorganic Solids. *Struct. Bond.* **138**, 133-198. https://doi.org/10.1007/430_2010_38
- [25] Fischmeister H.F. (1962) Roentgenkristallographische Ausdehnungsmessungen an einigen Alkalisulfaten. *Monatsh. Chem.* **93**, 420-434. <https://doi.org/10.1007/BF00903139>
- [26] Hao J.H., Guo Z.G. and Jin Q.H. (2010) First principles calculation of structural phase transformation in Mg_2Si at high pressure. *Solid State Comm.* **150**, 2299-2302. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.017>
- [27] Zhu F., Wu X., Qin S. and Liu J. (2013) A re-investigation on pressure-induced phase transition of Mg_2Si . *Solid State Comm.* **152**, 2160-2164. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.09.015>
- [28] Ren W.B., Han Y.H., Liu C.L., Su N.N., Li Y., Ma B.H., Ma Y.Z., and Gao C.X. (2012) Pressure-induced semiconductor-metal phase transition in Mg_2Si . *Solid State Comm.* **152**, 440-442. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.11.043>
- [29] Ji Sh., Tanaka, M., Zhang, S. and Yamanaka S. (2012) High pressure synthesis and superconductivity of the ternary compounds $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Al}_x)\text{Si}$ with the anticotunnite structure. *Inorg. Chem.* **51**, 10300-10305. <https://doi.org/10.1021/ic301296u>
- [30] Toman K. (1952) The structure of Ni_2Si . *Acta Cryst.* **5**, 329-331. <https://doi.org/10.1107/S0365110X52001003>
- [31] Sasaki S., Prewitt C.T., Sato Y. and Ito E. (1982). Single crystal X-ray study of gamma- Mg_2SiO_4 . *J. Geophys. Res.* B **87**, 7829-7832. <https://doi.org/10.1029/JB087iB09p07829>
- [32] Boudemagh D., Fruchart D., Haettel R., Hill E.K., Lacoste A., Ortega L., Skryabina N., Tobola J. and Wolfers P. (2011) Solid Compounds of transition Elements, **170**, 253-258. *Series: Solid State Phenomena* (J. L. Bobet, B. Chevalier, D. Fruchart, Eds.).
- [33] Vegas A. and Jansen M. (2002) Structural relationships between cations and alloys; An equivalence between oxidation and pressure. *Acta Cryst.* B **58**, 38-51. <https://doi.org/10.1107/S0108768101019310>.
- [34] Schob O. and Parthé E. (1965) *AB* compounds with Sc, Y and rare earth metals. I. Scandium and yttrium compounds with CrB and CsCl structure. *Acta Cryst.* **19**, 214-224. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65003134>

- [35] Yakunin A.A. and Borisova G.V. (1979). Structure of the Ce-Al alloys quenched from liquid state. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn Metall*, (2), 107-113.
- [36] Ramos-Gallardo A. and Vegas A. (1997) The Cation Arrays in the Garnet-Type $Al_5Ln_3O_{12}$ and Perovskite-like $AlLnO_3$ Compounds. *J. Solid State Chem.* **128**, 69-72. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.7150>
- [37] Wondratschek H., Merker L. and Schubert K. (1964) Beziehungen zwischen der Apatit-Struktur und der Struktur der Verbindungen vom Mn_5Si_3 (D88)-Typ. *Z. Kristallogr.* **120**, 393-395. Erratum correction: *ibid* **120**, 478.
- [38] Xie L.S., Schoop L.M., Seibel E.M., Gibson Q.D., Xie W. and Cava R.J. Potential ring of Dirac nodes in a new polymorph of Ca_3P_2 (2015) *APL Mat.* **3**, 083602. <https://doi.org/10.1063/1.4926545>
- [39] Corbett J.D., Garcia E., Guloy A.M., Hurng W.-M., Kwon Y.-U. and Leon-Escamilla E.A. (1998) Widespread Interstitial Chemistry of Mn_5Si_3 -Type and Related Phases. Hidden Impurities and Opportunities. *Chem. Mater.* **10**, 2824-2830. <https://doi.org/10.1021/cm980223c>
- [40] Leon-Escamilla E.A. and Corbett J.D. (2006) Hydrogen in Polar Intermetallics. Binary Pnictides of Divalent Metals with Mn_5Si_3 -type Structures and Their Isotypic Ternary Hydride Solutions. *Chem. Mater.* **18**, 4782-4792. <https://doi.org/10.1021/cm0612191>
- [41] McMahan M.I., Nelmes R.J., Wright N.G. and Allan D. R. (1994) Crystalstructure studies of III-V and group IV semiconductors using angle-dispersive diffraction techniques with an image-plate detector. *AIP Conference Proceedings* **309**, 629-636. <https://doi.org/10.1063/1.46412>
- [42] Mittendorf H. (1965) Radiographic and optical investigations of vapor-deposited layers of alkaline earth metal alkoxides. *Z. Phys.* **183**, 113-129. <https://doi.org/10.1007/BF01380788>
- [43] Couturier J. (2004) US Patent 6, 706, 113, 2004.
- [44] Bushuev N.N., Nikonova N.S. and Mishenina N.V. (1988) $SrSO_4$ - $CaSO_4$ system. *Russ. J. Inorg. Chem.* **33**, 1384-1385.
- [45] Vegas A. (2000) Cations in Inorganic Solids. *Crystallogr. Rev.* **7**, 189-283. <https://doi.org/10.1080/08893110008044245>
- [46] Zoche N. and Jansen M. (1997a) Darstellung und Kristallstrukturanalyse von K_3BiO_3 und Rb_3BiO_3 . *Z. Naturforsch. B* **52**, 1031-1036. <https://doi.org/10.1515/znb-1997-0902>

- [47] Zoche N. and Jansen M. (1997b) Die Kristallstrukturen von CsBiO_2 und Cs_3BiO_3 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 832-836. <https://doi.org/10.1002/zaac.199762301131>
- [48] Vegas A., Santamaría-Pérez, D., Marqués M., Flórez M., García-Baonza V. and Recio J.M. (2006) Anions in metallic matrices model: application to the aluminium crystal chemistry. *Acta Cryst. B* **62**, 220-227. <https://doi.org/10.1107/S0108768105039303>
- [49] Marqués M., Flórez M., Recio J.M., Santamaría-Pérez D., Vegas A. and García-Baonza V. (2006) Structure, Metastability, and Electron Density of Al Lattices in the Light of the Model of Anions in Metallic Matrices. *J. Phys. Chem. B* **110**, 18609-18618. <https://doi.org/10.1021/jp063883a>
- [50] Martínez-Cruz L.A., Ramos-Gallardo A. and Vegas A. (1994) $M\text{Sn}$ and $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): New examples of oxygen-stuffed alloys. *J. Solid State Chem.* **110**, 397-398. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1186>
- [51] Léger J.M., Haines J., Danneels C. and de Oliveira L.S. (1998) The TII-type structure of the high-pressure phase of NaBr and NaI; pressure-volume behaviour to 40 GPa. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 4201-4210. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/19/00>

8

CAPÍTULO 8. **Las estructuras de los elementos del** **“Bloque-*p*”**

8.1. INTRODUCCIÓN

En capítulos anteriores hemos tratado en su mayoría con óxidos de metales, con aleaciones y con esqueletos formados por metales y no metales. Sirvan como ejemplos las estructuras de Ca/CaO , $\text{Ca}_2\text{Si}/\text{Ca}_2\text{SiO}_4$, Ti/TiO_2 , $\text{Rb}_3\text{Bi}/\text{Rb}_3\text{BiO}_3$, etc. En los próximos capítulos, sin embargo, nos ocuparemos de los óxidos de los elementos llamados metaloides y de los no-metales, la mayoría de los cuales están englobados en los Grupos 14 a 17 de la TPE y sus estructuras se han estudiado con profusión debido a sus propiedades físicas.

Por el contrario, sus óxidos han recibido menos atención en los libros de texto. La mayoría de ellos están constituidos por esqueletos de tetraedros $[\text{TO}_4]$ aislados o condensados y en ocasiones, uno puede leer la admiración de algunos autores por la gran riqueza de esqueletos que pueden encontrarse entre ellos. Pareciera que las estructuras de sulfatos, fosfatos, silicatos, etc. se consideran "bien comprendidas". Sin embargo, nosotros discrepamos: estos polianiones no han sido comprendidos. Uno percibe que tras un siglo de trabajo cristalográfico, nadie creyera que tal variedad de polianiones pudieran sistematizarse a la luz de un concepto universal. Pareciera que uno no pudiera aspirar más que a su simple descripción morfológica o a una clasificación taxonómica.

Al igual que el ordenamiento catiónico en los óxidos metálicos y su relación con las *estructuras elementales* han sido fundamentales para explicar muchas estructuras, parece lógico que los óxidos de los elementos del Bloque *p* requieran también un análisis pormenorizado a la luz de las estructuras de sus elementos. A este fin, vamos a dedicar este capítulo y podemos adelantar que el análisis de sus estructuras nos permitirá descubrir nuevas analogías que serán decisivas para comprender las estructuras de estos y otros muchos sólidos inorgánicos.

La importancia de las estructuras elementales del Bloque *p* radica en que pueden describirse de forma sencilla e intuitiva aplicando los conceptos del enlace de Valencia (VB) (enlaces dirigidos de $2c$, $2e$) y que las reglas elementales de la hibridación de orbitales atómicos (sp^3 , sp^2 y sp) así como la regla del octete y la regla de Pearson (llamada 8-N) puedan racionalizar la mayoría de sus esqueletos. Estas reglas explican de forma simple que los *tetreles*, con 4 electrones de valencia, formen esqueletos te-

tra-conectados; los *penteles*, con 5 electrones de valencia, estén tri-conectados; la bi-conectividad de los *sexteles* y los halterios mono-conectados X-X de los *hepteles*.

Cálculos mecánico-cuánticos han permitido explicar sus propiedades físicas y obtener mapas de la densidad electrónica, pero no hay que olvidar que muchos de esos cálculos, hechos *a posteriori*, sobre una estructura predefinida no pueden explicar las causas que gobiernan los esqueletos existentes. Como vimos en el Capítulo 1, las predicciones verdaderamente *ab initio* están por ahora a un nivel probatorio y los modelos están lejos de ser intuitivos. Este es un punto muy importante a tener en cuenta.

8.2. LAS ESTRUCTURAS DEL GRUPO 14 (TETRELES)

Las estructuras de los elementos del Grupo 14 (C, Si, Ge, Sn y Pb) están recogidas en la Tabla 8.1 y representadas en las Figuras 8.1 a 8.3. Con la excepción del Pb, los otros 4 elementos poseen una estructura común: *La estructura tipo diamante*. Ya hemos mencionado que esa estructura es la fase estable en condiciones normales de los elementos más pesados: Si, Ge y Sn mientras que para el más ligero (carbono), sólo se alcanza a alta presión y alta temperatura, manteniéndose metaestable en condiciones normales. Es sorprendente que una estructura *metaestable* haga del diamante el material más duro conocido, con un punto de fusión cercano a los 5000 K.

8.2.1. Las estructuras del carbono

Existen cuatro fases incontestables del C: *grafito*, *diamante*, *lonsdaleita* (*diamante hexagonal*) y C_{60} (fullereno). Todas ellas están representadas en la Figura 8.1. En dos de ellas, grafito (Figura 8.1a) y fullereno (Figura 8.1d) los átomos de C están tri-conectados: El grafito, forma capas bidimensionales infinitas de hexágonos (redes planas \mathbf{G}^3). Su estructura puede explicarse aplicando el modelo de VB: tres de los 4 electrones de valencia ocuparían orbitales híbridos sp^2 formando enlaces σ con los 3 átomos más próximos. El cuarto electrón que ocuparía el orbital p_z formaría una nube deslocalizada π , a lo largo de toda la lámina, que explicaría sus propiedades conductoras. Las capas adyacentes están unidas por fuerzas mucho más débiles que le confieren propiedades lubricantes.

Tabla 8.1. Fases de los elementos del Grupo 14. Los nombres marcados en negrita corresponden a fases observadas experimentalmente y contrastadas. La existencia de las fases $Ia\bar{3}$, cI16 y $P4_2/mnm$ del carbono ha sido cuestionada.

C	Si	Ge	Sn	Pb
Grafito	$I4_1/amd$ (hp)	$I4_1/amd$ (HP)	$Cmmm$ (434 K)	fcc
Diamante	Diamante	Diamante	β-$I4_1/amd$ (rt)	hcp (hp)
Lonsdaleita	$P4_32_12$	$P4_32_12$	α-diamante (lt)	bcc (hp)
C_{60} Fullereno	$Ia\bar{3}$	4H-Ge	$I4/mmm$ (9.2 GPa)	
Ia (Bc8) cI16	$P6/mmm$ (sh)	$Ia\bar{3}$		
$P4_2/mnm$	$P6_3/mmc$(hcp)	fcc ($Fm\bar{3}m$)		
	fcc ($Fm\bar{3}m$)			

C_{60} (fullereno) forma cristales en los que los agregados C_{60} forman un empaquetamiento fcc. En ellos cada átomo de C también están tri-conectados pero, en este caso, formando pentágonos y hexágonos (ver Figura 8.1d). Aunque lejos de la visión de este texto, debemos mencionar el desarrollo experimentado por la química molecular del C_{60} así como del más reciente aislamiento de capas monoatómicas de grafito, conocidas como *grafeno*, que muestran propiedades físicas únicas.

Las otras dos estructuras del C, el diamante y la lonsdaleita, también conocido como diamante hexagonal (Figuras 8.1b y 8.1c) poseen conectividad 4. El nombre de lonsdaleita hace honor a Kathleen Lonsdale, quien identificó la nueva fase del C en un fragmento de un meteorito. Ambas estructuras representan modelos paradigmáticos para la aplicación del modelo de Enlace de Valencia (**VB**). De acuerdo con la regla (8-N) cada átomo de C se une a otros 4 a través de orbitales híbridos sp^3 , por enlaces dirigidos de (2c, 2e).

Tanto la estructura del diamante como la de la lonsdaleita, están formadas por capas alabeadas de anillos de 6 miembros en conformación de silla. En el diamante, las capas se apilan en secuencia...*ABC*... en la dirección [111] mientras que en la fase hexagonal se apilan como *ABAB* en la dirección [001]. El resultado es que el diamante, solo contiene anillos en silla mientras que en la lonsdaleita, coexisten capas de *sillas* en el plano *ab* con capas de *botes*, paralelas al eje *c* (Figura 8.1c).

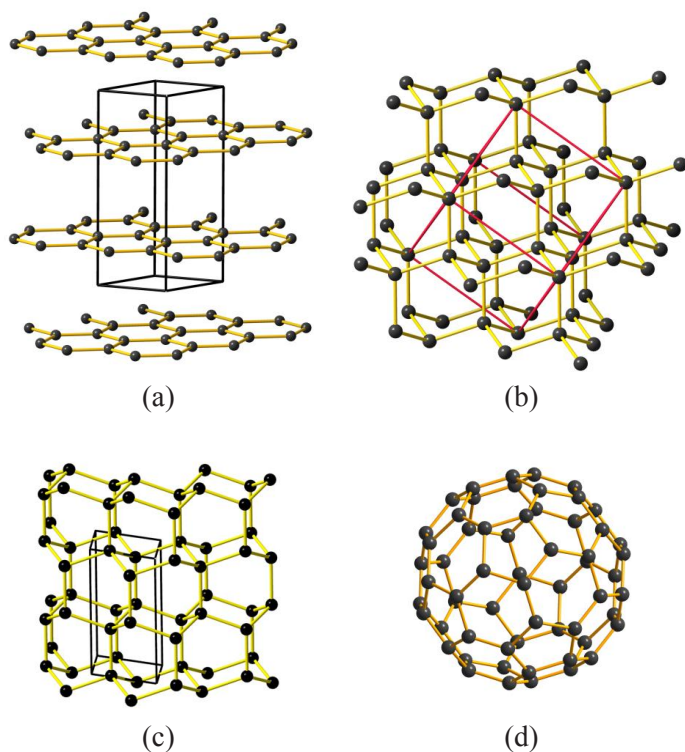


Figura 8.1. (a) Estructura laminar del grafito. (b) La estructura del diamante, con todos los anillos en forma de silla. (c) La estructura de la lonsdaleita (diamante hexagonal) que muestra los anillos en conformación de silla y de bote. (d) La unidad C_{60} que forma los cristales de fullereno.

Las otras tres estructuras consignadas en la Tabla 8.1 son infrecuentes y su existencia está cuestionada. La razón por la que son tratadas aquí es porque sus esqueletos aparecen en compuestos relacionados a los tetreles, tales como los compuestos binarios III-V, II-VI o I-VII. Las estructuras de C_8 y de C tetragonal están representadas en la Figura 8.2.

En lo que respecta a la fase C_8 , sólo hemos encontrado en la literatura una única referencia a su existencia [1]. Fue identificada como microcristales por difracción de electrones. Las referencias a su existencia son raras e incluso se ha sugerido [2] que se trate de una fase tipo $Ia\bar{3}$, similar a las fases alta presión de γ -Si y γ -Ge (Figura 8.8).

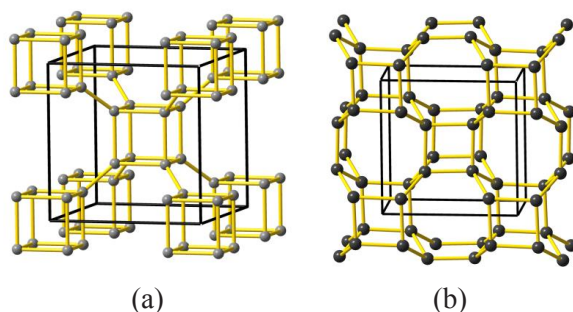


Figura 8.2. (a) La estructura $cI16$ compuesta por un esqueleto tridimensional de cubos C_8 similares a los que forman el cubano C_8H_8 . (b) La estructura del hipotético carbono tetragonal ($P4_2/mnm$).

La estructura C_8 no se conoce para ningún otro elemento del grupo 14 o compuesto análogo; sólo sabemos de algunas moléculas orgánicas, como el cubano y el terbutilcubilcubano (ver Figura 8.3), cuyos esqueletos carbonados son fragmentos del esqueleto de C_8 , de igual forma que los esqueletos carbonados de benceno, antraceno y naftaleno son fragmentos del grafito, o el ciclohexano es un fragmento del diamante.

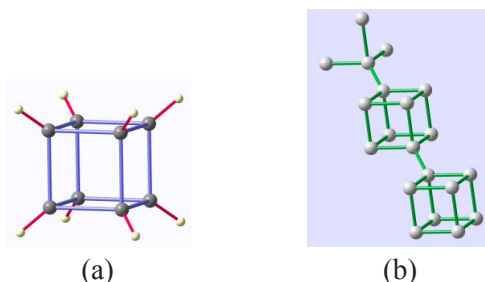


Figura 8.3. (a) Estructura molecular del cubano C_8H_8 . (b) Estructura del hidrocarburo $C_{12}H_{22}$ (terbutilcubilcubano). Ambos son fragmentos de la estructura de C_8 . C: gris, H: blanco. Compárense con la estructura de la Figura 8.2a.

La fase tetragonal del carbono ($P4_2/mnm$) (Figura 8.2b) no se ha aislado nunca. Su posible existencia se ha inspirado en el esqueleto de boro de CrB_4 . En apoyo de su posible existencia, están las estructuras de los compuestos binarios β -BeO (II-VI) y el esqueleto [AlP] (III-V) en la metavariscita $AlPO_4 \cdot 2H_2O$, ambas estructuras representadas en la Figura 8.4. También existen algunas moléculas orgánicas, como la derivada de la cicloadición del tetradehidroantraceno cuyo esqueleto de carbono es un fragmento de la estructura del carbono tetragonal (Figura 8.2b) [3, 4].

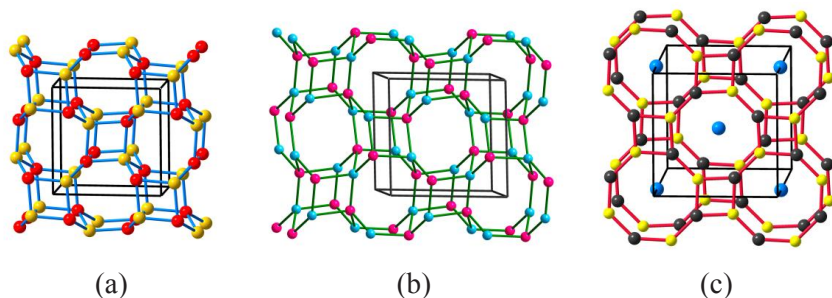


Figura 8.4. (a) Estructura de la fase HT β -BeO. (b) Subred [AlP] de la metavariscita $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ambas redes son similares a la estructura del C tetragonal. (c) Proyección de la estructura de CaB_2C_2 que muestra las redes planas de 4.8^2 de [BC] intercaladas por redes 4^4 de átomos de calcio. (a) Be: gris, O: rojo. (b) Al: azul, P: púrpura, (c) Ca: azul, B: ocre, C: negro.

En la Figura 8.4c, hemos incluido la estructura del compuesto CaB_2C_2 que podría apoyar la eventual existencia del C tetragonal. La estructura consiste en capas planas 4.8^2 de composición $[\text{BC}]^{2-}$ que serían el equivalente aromático de la red tridimensional de C-tetragonal (β -BeO) (Figura 8.2b). Una red compuesta por anillos de 4 y 8 miembros equivaldría también a la red 6^3 del grafito. El lector puede deducir que *las estructuras de las Figuras 8.2b y 8.4c guardan la misma relación que la del diamante con el grafito*. Otra relación interesante es la interconversión topológica de las estructuras del C tetragonal y de C_8 mediante la re-estructuración de algunos enlaces C–C (ver Figura 8.2). Algunos de estos esqueletos fueron tratados en la referencia [5].

8.2.2. Las estructuras de Si, Ge, Sn y Pb

Con la excepción del Pb, que adopta estructuras compactas, la mayoría de las estructuras de Si, Ge y Sn son esqueletos tetra-conectados. Del silicio se conocen 7 fases de alta presión, aunque aquí solo discutiremos las 4 fases consignadas en la Tabla 8.1, la mayoría coincidentes con las del Ge. Algunas de ellas, como la tipo diamante y la fase $I4_1/amd$, también existen en el Sn, conocidas como α - y β -Sn respectivamente, representadas en las Figuras 8.5 y 8.6.

En el estaño, dichas fases también se conocen como Sn gris ($Fd\bar{3}m$), estable por debajo de 286.4 K y Sn blanco ($I4_1/amd$), estable por encima de esa temperatura. En β -Sn ($I4_1/amd$) cada átomo está unido a otros 4 a distancias de 2.38 Å, formando un tetraedro muy comprimido en la dirección del eje c . Dos átomos adicionales a distancias de 2.56 Å (eje c de la celdilla) dan lugar a un CN = 4 + 2 (Figuras 8.5 y 8.6b).

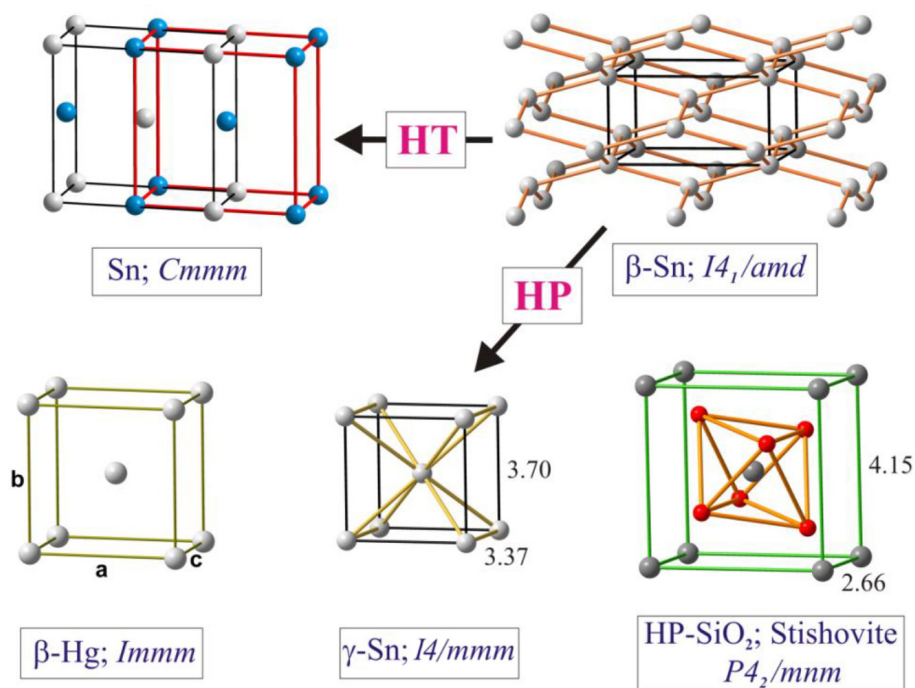


Figura 8.5. En la parte superior izquierda, la estructura de la fase $Cmmm$ del Sn obtenida a 434 K a partir de la de $\beta\text{-Sn}$. La celdilla unidad correspondería al prisma central de los tres representados. Sus parámetros de celdilla son: $a = 3.181$, $b = 5.831$, $c = 2.915$ Å. La estructura se puede describir también como dos redes tetragonales I interpenetradas, semejantes a las que forman los cationes en el rutilo o en la casiterita SnO_2 . Las dos redes se han diferenciado con átomos de color gris y azul respectivamente y las dos celdillas unidad interpenetradas están marcadas con líneas rojas y negras respectivamente. En la parte inferior se ha representado la fase $\gamma\text{-Sn}$ ($I4/mmm$) obtenida a 9 GPa. A la izquierda se ha representado la estructura equivalente de la fase $\beta\text{-Hg}$ y a la derecha una celdilla unidad de la estructura equivalente de la stishovita (SiO_2). Las constantes de celdilla están recogidas en la Tabla 8.2.

La Figura 8.5 muestra que $\beta\text{-Sn}$ se transforma a alta temperatura en la fase $Cmmm$, mientras que a $P \sim 10$ GPa se transforma en la fase $\gamma\text{-Sn}$ ($I4/mmm$) que es una equivalente a la estructura de $\beta\text{-Hg}$. A $P > 32$ GPa la fase $I4/mmm$ se transforma en una fase ortorrómbica I/mmm . La estructura de $\beta\text{-Hg}$, representada en la Figura 8.5, se asemeja al esqueleto de Ti en el rutilo [6], el de Si en SiO_2 (stishovita), GeO_2 y SnO_2 (casiterita). Por último, a $P \sim 50$ GPa, el Sn adopta una estructura bcc (tipo W) ($Im\bar{3}m$) [7].

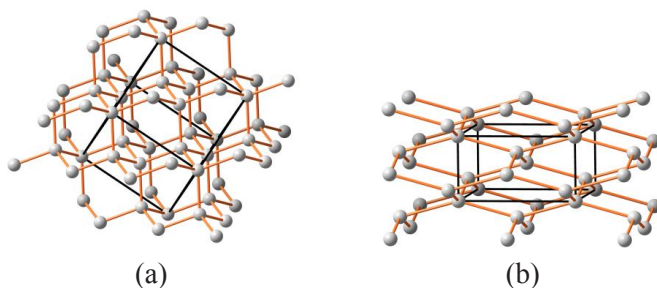


Figura 8.6. (a) La red tetra-conectada tipo diamante de Si, Ge y α -Sn. (b) La estructura de β -Sn ($I4_1/amd$), adoptada por el Si (Ge) a $P = 11-14$ GPa, muestra la coordinación tetraédrica distorsionada (4 + 2) de los átomos de Sn. La estructura se puede describir como dos redes I tipo rutilo desplazadas una respecto a otra por el vector $t = \frac{1}{2}a + \frac{1}{4}c$.

La estructura de β -Sn ($I4_1/amd$) (Figura 8.6b), revela que puede descomponerse en dos redes idénticas del tipo β -Hg que están interpenetradas con un vector de desplazamiento $t = \frac{1}{2}a + \frac{1}{4}c$. Si el desplazamiento fuera de $\frac{1}{2}a$ se obtendría la estructura $Cmmm$ representada en la parte superior izquierda de la Figura 8.5.

Puesto que la fase $Cmmm$ del Sn, contiene dos celdillas tipo rutilo ($I4/mmm$) (Figura 8.5), la transformación de una en la otra conllevaría doblar el eje c de la fase $Cmmm$ ($c = 2.915$ Å), originando así las dos celdillas I interpenetradas de β -Sn, cada una de ellas con dimensiones $a = 5.831$, $b = 5.831$, $c = 3.181$ Å. A su vez, dos celdillas I de este tipo, interpenetradas formarían la estructura del β -Sn. La celdilla tipo rutilo está marcada en rojo en la estructura $Cmmm$ de la Figura 8.5. Las dimensiones de las celdillas unidad de las diferentes estructuras tipo rutilo están recogidas en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2. Valores de las celdillas unidad (Å) del tipo rutilo en metales y óxidos. Nótese que las dos primeras columnas contienen los valores de las celdillas dobles interpenetradas (Figura 8.5).

	Sn- $Cmmm$ ($Immm$)	β -Sn $I4_1/amd$	β -Hg $I4/mmm$	stishovita $P4_2/mnm$	GeO ₂ $P4_2/mnm$	casiterita $P4_2/mnm$	TiO ₂ $P4_2/mnm$
a	5.831	4.66	3.995	4.15	4.397	4.738	4.601
c	3.181	2.56	2.825	2.66	2.862	3.187	2.956

A continuación discutiremos las fases del Si y del Ge, representadas en las Figuras 8.6 a 8.8. En la Figura 8.6 se han representado las estructuras tipo diamante e $I4_1/amd$, isoestructurales con las de Sn. A 13 GPa, Si y Ge forman una fase tetragonal ($P4_32_1$). En ella, los átomos de Si(1) ocupan los sitios (4a) y los de Si(2) los sitios (8b).

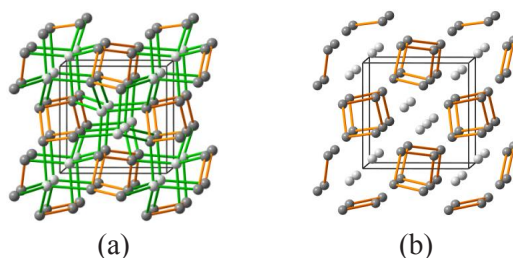


Figura 8.7. (a) Proyección de la estructura $P4_32_12$ de Si y Ge estable entre 13 y 16 GPa. Los átomos de Si(1) (gris claro) están en (4a) y los de Si(2) (gris oscuro) en (8b). Todos juntos forman un esqueleto tetra-conectado. Los enlaces Si(2)– Si(2), dibujados con líneas naranjas, forman hélices cuadradas. Los enlaces Si(1)–Si(2) están dibujados con líneas verdes.

Si(1) y Si(2), todos juntos, forman una red tetra-conectada pero, analizados de forma separada, vemos que cada átomo de Si(1) se une a 4 átomos de Si(2) a distancias de $d = 2.48 \text{ \AA}$ mientras que cada átomo de Si(2) se une a dos Si(1) y dos Si(2), $d = 2 \times 2.479$ y $d' = 2 \times 2.486$, respectivamente. No existen enlaces Si(1)–Si(1). Como muestra la Figura 8.7b, los átomos de Si(2), conectados por líneas naranjas, forman hélices cuadradas infinitas paralelas al eje c que serán justificadas en el marco del Concepto de Zintl-Klemm.

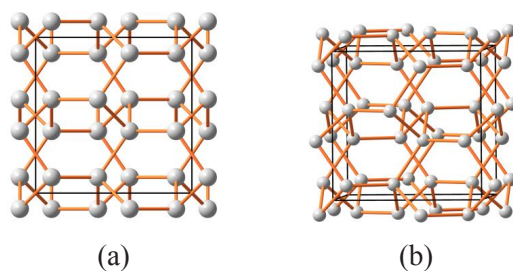


Figura 8.8. (a) La estructura alta presión ($Ia\bar{3}$) de Si y Ge proyectada sobre el plano ab . La del Si es obtenida a $P = 12 \text{ GPa}$ y $T = 800\text{-}1200 \text{ K}$. (b) Vista en perspectiva mostrando que los átomos de Si (Ge) están tetra-conectados y forman hélices similares a las de la Figura 8.7b.

Por último, describiremos las estructuras $Ia\bar{3}$ del Si y del Ge (tipo cI16). La del Si se obtiene a 12 GPa y temperaturas de 800-1200 K [8]. La estructura está representada en proyección y en perspectiva en la Figura 8.8 que muestra la tetra-conectividad de los átomos de Si (Ge). El hecho más notable es la existencia de hélices rectangulares, similares a las de la estructura $P4_32_12$ (Figura 8.7b). Este esqueleto será estudiado en profundidad en posteriores capítulos, pues su presencia en algunos óxidos y nitruros es crucial para comprender estos compuestos.

8.2.3. Otras redes tetra-conectadas

A continuación vamos a describir algunos esqueletos tetra-conectados que, aunque no encontrados en los tetrates, sí aparecen en compuestos III-V, II-VI o incluso I-VII que, como es bien sabido, forman las mismas estructuras que los elementos del Grupo 14. Hemos incluido estos esqueletos porque aparecerán recurrentemente a lo largo del texto, formando parte de aleaciones y de las subestructuras catiónicas en óxidos. También, porque su existencia es fundamental para comprender muchas otras estructuras. Como ejemplo más conocido citaremos la blenda (ZnS) que adopta una estructura semejante al diamante. Otra de esas estructuras es la subred [AIP] en metavariscita, ya descrita en la Figura 8.4b. Otras están representadas en la Figura 8.9 y corresponden a CuCl, la subred [AIP] en la variscita $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($P2_1/c$), HgS (cinabrio, $P3_121$), BiIn y BaO.

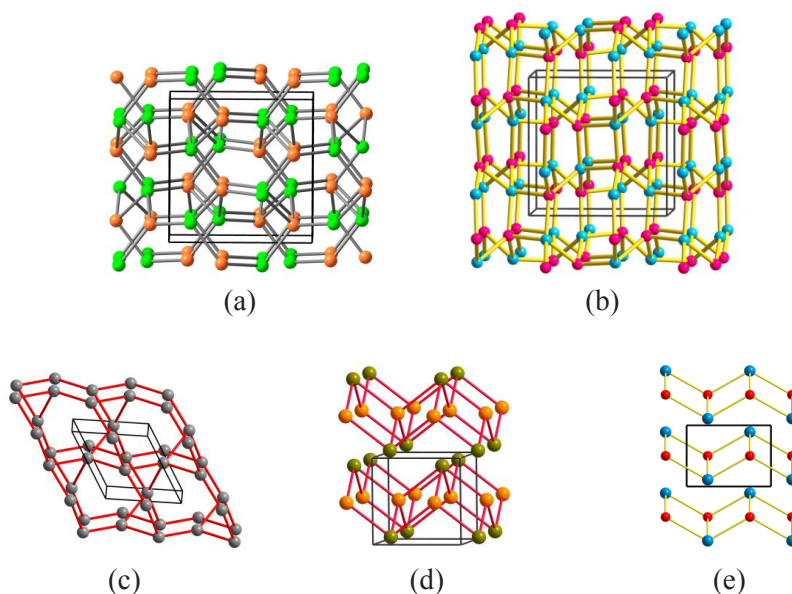


Figura 8.9. (a) Estructura de la fase alta presión de CuCl similar al de la fase γ -Si(Ge) (Figura 8.8). Cu: ocre; Cl: verde. (b) Esqueleto tetra-conectado de la subred [AIP] en la variscita $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La conectividad se produce sin formar hélices. Compárese con la estructura de la metavariscita representada en la Figura 8.4b. (c) Esqueleto de Si en el cuarzo (SiO_2), similar al del cinabrio. La estructura está fuera de proyección para ver las hélices trigonales y hexagonales. (d) Perspectiva de la estructura de BiIn que muestra la tetra coordinación de ambos átomos. Bi: verde, In: marrón. (e) Proyección de la estructura análoga de la fase HP-BaO. Ba: azul, O: rojo.

La estructura del cinabrio (HgS) coincide con el esqueleto de Si del cuarzo así como con las de las fases HP de los calcogenuros (II-VI): ZnSe, ZnTe, CdSe y CdTe. Su inclusión está justificada porque forma parte del *paseo estructural*: Blenda/wurtzita \rightarrow NaCl, experimentado por ZnSe o por HgSe, que fue descrito en el Capítulo 7. Además, porque este esqueleto existe en la subred [AlP] (III-V) de la berlinita (AlPO_4) ($P6_222$) y también con el esqueleto [CaS] (II-VI) en una fase de CaSO_4 obtenida en la deshidratación del yeso [9].

Las estructuras de las Figuras 8.9d y 8.9e corresponden a los compuestos BiIn y HP-BaO (III-V y II-VI) respectivamente. Ambas fueron descritas en el Capítulo 7 y forman parte de muchos óxidos y de muchas fases de Zintl como por ejemplo, PbO, NaAlSi_4 y NaAlSi , representadas en la Figura 8.10, donde puede verse que los esqueletos de $\text{Al}^- \equiv (\Psi\text{-Si})$ están tetra-conectados.

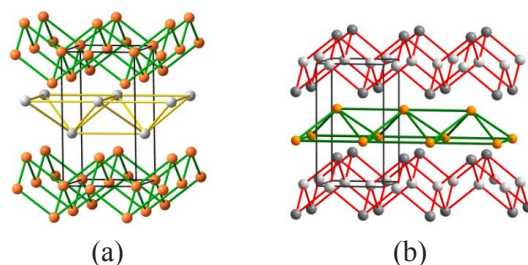


Figura 8.10. (a) Estructura de la fase de Zintl NaAlSi_4 mostrando el esqueleto tetra-conectado de AlSi_4 (tipo BiIn) de la Figura 8.9d. Na: gris, Al/Si: ocre. (b) Estructura similar de la subred [AlSi] en NaAlSi . Na: ocre, Al: gris claro, Si: gris oscuro.

Por último hay que mencionar dos estructuras metálicas, la fase ω -Ti obtenida a alta presión [10] y la fase β -Hg obtenida a baja temperatura. Ambos esqueletos son frecuentes en los óxidos de elementos del Grupo 14. La estructura β -Hg fue discutida en la sección dedicada al Sn (Figura 8.5).

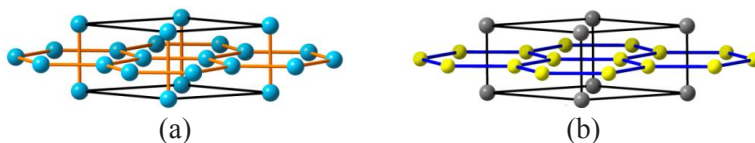


Figura 8.11. (a) La fase alta presión del Ti denominada ω -Ti. Está formada por capas grafenoides 6^3 de átomos de Ti intercaladas con redes planas 3^6 de Ti como en la estructura AIB_2 representada en (b).

La fase ω -Ti, obtenida a alta presión, tiene el gran interés de estabilizar la estructura tipo grafeno en un metal del Grupo 4, tal como muestra la Figura 8.11a. La estructura también la forman Zr, $\text{Hf}_{0.43}\text{Zr}_{0.57}$, $\text{Hg}_{0.99}\text{As}_{0.01}$,

$Ti_{0.8}V_{0.2}$, $Tl_{0.54}Bi_{0.46}$. De ellos, merece destacar el compuesto $Hg_{0.99}As_{0.01}$ en donde pequeñas cantidades de As logran estabilizar dicha estructura en el Hg. Recordemos que las planchas grafenoides son similares a las formadas en AlB_2 (Figura 8.11b) o en Ni_2In y su presencia en los elementos del Grupo 4 (Ti, Zr, Hf) les confiere un interés especial.

8.3. LAS ESTRUCTURAS DEL GRUPO 15

De los elementos del Grupo 15 sólo N y P forman estructuras moleculares en condiciones normales. El nitrógeno como moléculas $N \equiv N$ unidas por un triple enlace y el fósforo blanco como un sólido molecular constituido por tetraedros P_4 . A bajas temperaturas, N_2 condensa en fases cristalinas cúbicas que siguen manteniendo las moléculas N_2 . Por el contrario, el P adopta otras estructuras, como la del fósforo rojo, el fósforo negro y el fósforo Hittorff en las que las moléculas P_4 se convierten en redes bi- y tri-dimensionales.

As, Sb y Bi forman las mismas fases tridimensionales que el P en condiciones normales. A altas presiones, Sb y Bi forman redes tridimensionales tipo hcp o sc. Las estructuras del Grupo 15 también obedecen la regla (8-N). Cada átomo, con 5 e- de valencia, se une a otros 3 por enlaces de (2c, 2e), para completar el octete; regla que también rige en las moléculas $N \equiv N$.

8.3.1. Nitrógeno

Las estructuras cristalinas moleculares no serán descritas porque no son reproducidas en los óxidos. Sólo mencionaremos que cálculos mecanocuánticos predicen la estabilidad de algunas moléculas más complejas como la de N_6 , en forma de prisma trigonal (Figura 8.12b). Su interés radica en que esta molécula es isoelectrónica con la de prismano C_6H_6 (Figura 8.12c) y además por formar parte del esqueleto de la molécula N_6S_5 (Figura 8.12a). Recordemos que en N_6 , cada átomo de N posee un par libre que equivale a los electrones de los enlaces C-H del prismano (C_6H_6).

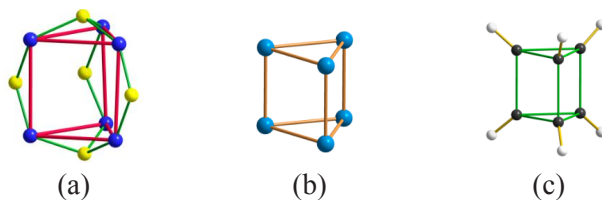


Figura 8.12. La Figura central (b) representa el prisma trigonal de N_6 que está implícita en la molécula de N_6S_5 representada en (a). (c) Molécula de prismano C_6H_6 . N: azul, S: amarillo, C: negro, H: blanco.

A $P = 115$ GPa y $T = 2700$ K, el N_2 gaseoso condensa en una estructura 3D tri-conectada, propia de los penteles [11]. Su estructura cúbica ($I2_13$, $Z = 8$) está representada en la Figura 8.13a. Consiste en hélices rectangulares interconectadas cuyo esqueleto corresponde a una de las dos subredes en que se descomponía la estructura del γ -Si(Ge) en la Figura 8.8. Esta relación estructural concuerda con la relación grupo-subgrupo entre $Ia\bar{3}$ de γ -Si e $I2_13$ del nitrógeno denso.

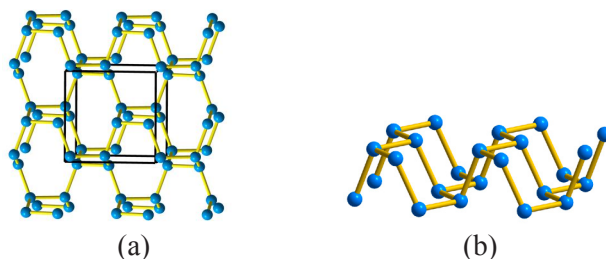


Figura 8.13. (a) Estructura del nitrógeno a 115 GPa mostrando la conectividad 3 y la formación de hélices rectangulares como las formadas por Si y Ge en la Figura 8.8. (b) Capa aislada de la estructura del nitrógeno negro (bp-N) a $P = 145$ GPa y $T = 4000$ K. Su estructura laminar es similar a la del P negro y a la de la arsenolamprita (Figura 8.15).

Recientemente se ha publicado [12] que a $P = 140$ GPa y a $T = 4000$ K, el N_2 puro condensa en una nueva estructura laminar, también tri-conectada ($Cmce$), una de cuyas láminas se ha representado en la Figura 8.13b. Se la ha denominado como nitrógeno negro (bp-N) por su semejanza con la estructura del P negro (Figura 8.15a) y también con la arsenolamprita de la Figura 8.16b. Estas Figuras muestran que las capas están formadas por anillos de seis miembros en conformación de silla. Como veremos en el Capítulo 9, la estructura bp-N puede derivarse de la del diamante, al igual que la estructura densa $I2_13$ del nitrógeno puede derivarse de la estructura $Ia\bar{3}$ de γ -Si(Ge) (Figura 8.13a). La obtención de estas fases densas del nitrógeno representa un hito en el campo de la química de altas presiones. Sus estructuras serán recurrentes a lo largo del texto.

8.3.2. Fósforo

La determinación de la estructura cristalina del fósforo at 150 K reveló que los cristales de fósforo blanco están formados por moléculas tetraédricas P_4 . Otra fase molecular P_8 ha sido identificada en fase de vapor a temperaturas de 100-300 K y cálculos teóricos predicen una tercera fase molecular P_6 en forma de prismas trigonales, semejantes a los de N_6 (Figura 8.12b). Las moléculas de P_4 y P_8 están representadas en la Figura 8.14.

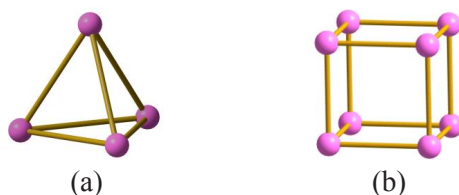


Figura 8.14. Estructuras de las moléculas de P_4 y P_8 moléculas estables en forma de vapor. P_4 también existe en el estado cristalino, conocido como fósforo blanco.

Además de las formas moleculares, el P adopta otras tres estructuras condensadas que están representadas en la Figura 8.15. La primera se conoce como fósforo negro (Figura 8.15a), y se obtiene por cristalización en bismuto fundido. Consiste en capas bidimensionales extendidas constituidas por hexágonos en conformación de silla. La misma estructura la forman GeS y muchos otros compuestos ($IV-VI \equiv V-V$) ($IV = Si, Ge, Sn, Pb$; $VI = S, Se, Te, Po$).

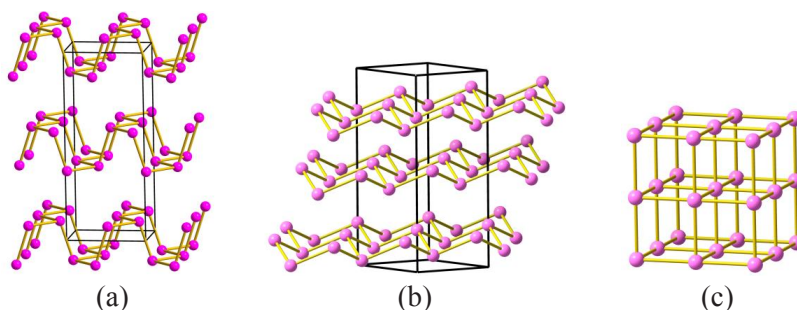


Figura 8.15. (a) Estructura del P negro. Las bicapas onduladas infinitas están formadas por anillos de 6 miembros en conformación de silla. (b) Estructura trigonal del P (tipo As) a 5 GPa. Consta de láminas bidimensionales infinitas del tipo diamante empaquetadas en secuencia *ABC*. (c) Estructura cúbica simple del P a 11.1 GPa.

A 5 GPa, el fósforo negro transita a una estructura romboédrica [13] representada en la Figura 8.15b. La estructura es tipo As y, por tanto, tri-conectada. Consiste en láminas infinitas bidimensionales como las contenidas en el silicio o el diamante. A $P > 11.1$ GPa, las láminas condensan en una estructura cúbica simple (sc) del tipo α -Po (Figura 8.15c). No hemos representado aquí la compleja estructura del fósforo Hittorf, también llamado fósforo rojo.

8.3.3. As, Sb y Bi

La estructura característica del As está representada en la Figura 8.16a. Una comparación de las estructuras de As y P (Figuras 8.16a y

8.15b) muestra que dentro del Grupo 15, al descender del P al Bi, el ángulo T-T-T se aproxima gradualmente al valor de 90° de la fase sc-Bi. Esta estructura se obtiene a presiones decrecientes al descender del P al Sb y aparece en condiciones ambientales en el último elemento del grupo (Bi) (Figura 8.16e).

También se conoce una variedad natural del As (arsenolamprite) (Figura 8.16b) que cristaliza como cristales mixtos ($Cmca$) de As y P negro [14], y que es isoestructural con el bp-N y el fósforo negro (Figuras 8.13b y 8.15a).

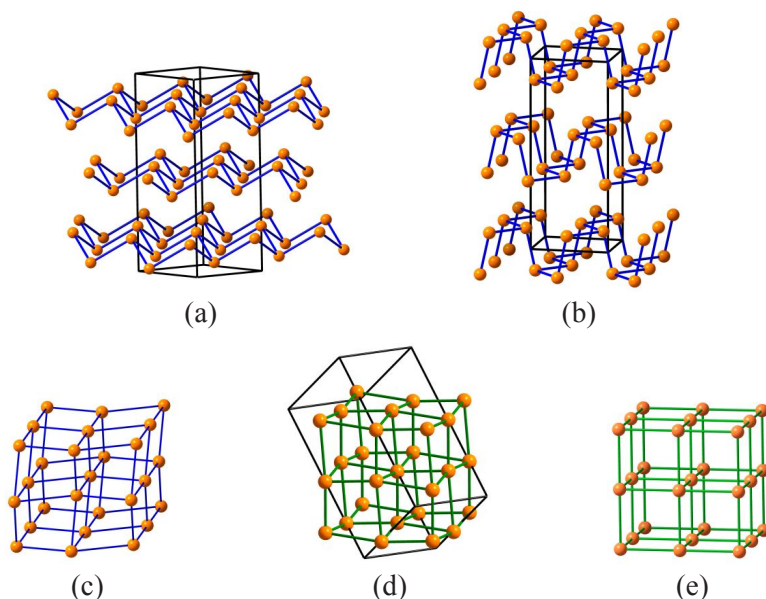


Figura 8.16. (a) Estructura trigonal del As. Las capas formadas por anillos de 6 miembros como en el diamante están apiladas en secuencia $ABCABC$ (b) Estructura del As (arsenolamprite) similar al P negro. (c) Estructura cúbica deformada del As, obtenida cuando se conectan los átomos de capas contiguas en (a). La deformación disminuye en el Sb (d) y se convierte en cúbica simple en el Bi (e).

La red cúbica simple distorsionada del As está representada en la Figura 8.16c. Este patrón se obtiene al conectar átomos de As de capas adyacentes en la estructura de la Figura 8.16a. La red se hace más regular en el Sb (Figura 8.16d) y es cúbica en Bi ($Pm\bar{3}m$) (Figura 8.16e). A altas presiones, As y Sb también se transforman en la estructura cúbica simple del Bi (tipo α -Po) y a presiones más elevadas el Sb se transforma en hcp – una estructura que será *relevante* cuando interpretemos la estructura de la aleación Ni_2In , en el Capítulo 16 (Figura 16.4b).

8.4. LAS ESTRUCTURAS DEL GRUPO 16

En condiciones normales, el oxígeno forma moléculas diatómicas $O=O$, con un doble enlace de acuerdo con la regla (8-N). Además, forma moléculas de ozono O_3 . Igual que el N_2 , las moléculas de O_2 cristalizan, a baja temperatura, sin perder su carácter molecular. Sin embargo, a presiones de 13-18 GPa, el oxígeno cristaliza en la llamada fase ϵ - O_2 donde 4 moléculas de O_2 forman tetrámeros en los que las moléculas de O_2 están unidas por enlaces químicos débiles [15]. La estructura, representada en la Figura 8.17 muestra los grupos $(O_2)_4$ que forman prismas de dimensiones $2.18 \times 2.18 \times 1.19 \text{ \AA}$, que están “*gestando una red cúbica*” similar a la de los elementos más pesados del Grupo (Te y Po) (Figura 8.20).

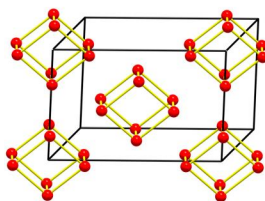


Figura 8.17. Estructura cristalina de O_2 a $P = 13-18 \text{ GPa}$. Las moléculas de O_2 , orientadas perpendicularmente al plano de proyección se aproximan mutuamente para formar unidades $(O_2)_4$.

8.4.1. Azufre

El azufre existe en múltiples variedades, tanto moleculares como cristalinas. En el estado de vapor se han detectado las moléculas S_2 , triángulos S_3 y cuadrados S_4 . En todas las estructuras, ya sean moléculas o cadenas infinitas, los átomos de S están biconectados, cumpliendo la regla (8-N).

En el estado sólido, el azufre fibroso (tipo asbesto) forma cadenas infinitas en forma de hélices triangulares (Figura 8.18a) y a altas presiones las hélices cambian su conformación, alternando fragmentos triangulares y cuadrados (Figura 8.18b). Cuando el azufre fundido se enfría o se cristaliza a partir de disoluciones, se obtienen diversas variedades cristalinas que contienen moléculas de S_6 , S_7 , S_8 , S_9 , S_{10} , S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{14} , S_{18} y S_{20} .

La estructura del *azufre fibroso* y las de las moléculas más comunes están representadas en la Figura 8.18. De entre ellas, cabe destacar la conformación en silla de la molécula de S_6 , la forma de corona de S_8 y la conformación compleja de S_{10} así como la de S_{12} que adquiere forma estrellada proyectada sobre el plano cuadrático medio (Figura 8.18). A presiones del orden de 162 GPa [16] han observado una fase romboédrica, tipo β -Po ($a = 2.07$; $\alpha = 76^\circ$)

que concuerda con la tendencia de los elementos más ligeros a adoptar, a presiones elevadas, las estructura de los más pesados.

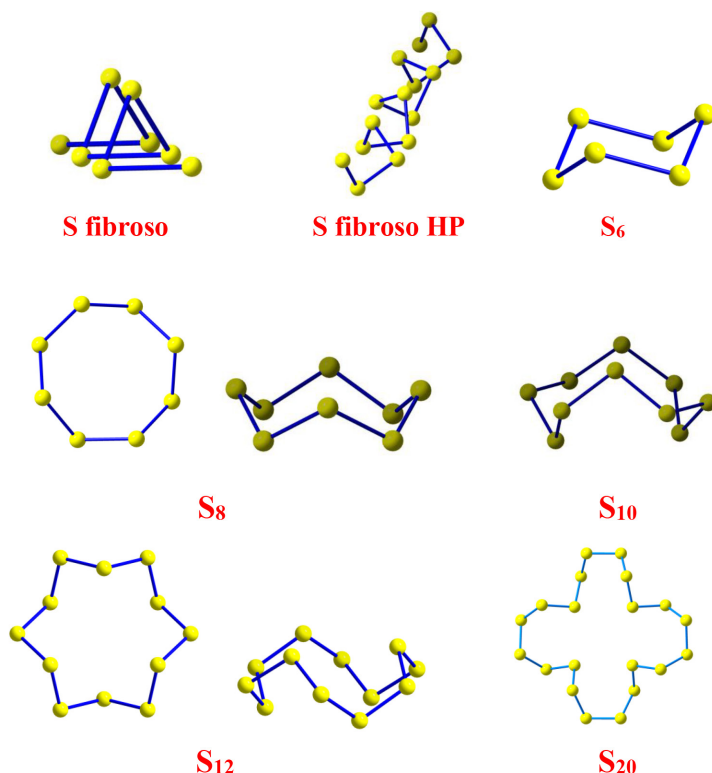


Figura 8.18.- Diferentes conformaciones de las estructuras del azufre. El azufre fibroso forma hélices infinitas mientras que las restantes variedades, forman moléculas. Las moléculas de S_8 y de S_{12} se han representado en dos perspectivas diferentes para apreciar mejor su conformación.

8.4.2. Selenio

Una de las variedades del selenio es isoestructural con el azufre fibroso en forma de hélices trigonales infinitas. La celdilla unidad trigonal se ha representado en perspectiva en la Figura 8.19a. A altas presiones, las hélices triangulares se transforman en cuadradas en las que el periodo repetitivo se interrumpe al cambiar la conformación (ver Figura 8.19b). Otras dos variedades cristalinas están constituidas por moléculas de Se_6 (ciclohexaselenio) y de Se_8 (ciclooctaselenio) que adoptan, como el azufre, conformaciones de silla y corona, respectivamente (véase Figura 8.18).

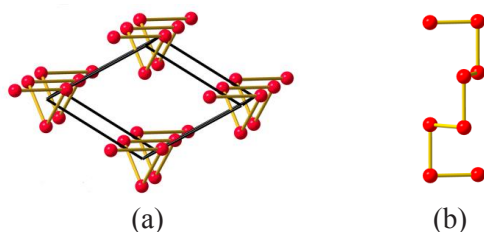


Figura 8.19. (a) Perspectiva de la fase trigonal $P3_121$ formada por hélices paralelas al eje c . (b) Vista vertical de una hélice.

8.4.3. Teluro y Polonio

Las estructuras del teluro están recogidas en la Figura 8.20. Algunas de ellas, como IV-Te, reproduce el patrón de las hélices trigonales de S y Se. En los otros casos, como en I-Te, encontramos cadenas infinitas de átomos bi-conectados, aunque también pueden ser vistas como planos doblados en *zigzag* que indican que ya se hubiera iniciado la condensación que tiene lugar en II-Te en forma de escalas separadas. En la estructura en escalera de II-Te, cada átomo se conecta a otros tres dentro del bloque y tiene, además, tres segundos vecinos en el bloque contiguo. Por último, la fase de V-Te es un romboedro regular que, a alta presión, se transforma en sc. Estas dos últimas fases, se encuentran también en el polonio; β - y α -Po, respectivamente.

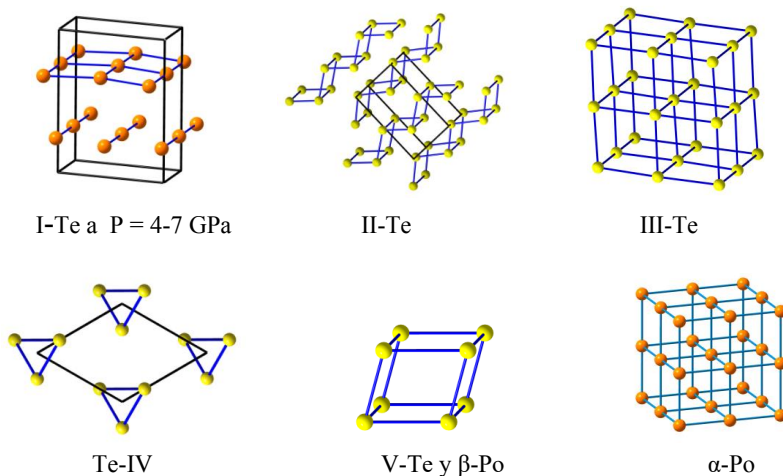


Figura 8.20.- Las estructuras de Te y Po. Solamente las fases I y IV mantienen la conectividad 2 propia del Grupo 16 de acuerdo con la regla (8-N). Es de resaltar la estructura en escalera de II-Te, próxima a la formación de cubos simples como en III-Te.

8.5. HALÓGENOS

Los halógenos representan el final de los elementos reactivos del “bloque *p*”. Todos ellos existen como moléculas diatómicas unidas por un enlace simple X–X, de acuerdo con la regla (8-N). Cuando las moléculas de halógenos aceptan dos electrones, se disocian en forma de aniones monoatómicos con configuración de gas noble.

RESUMEN

En este Capítulo se describen las estructuras de los elementos del bloque-*p*, desde el Grupo 14 al 17. A estos grupos se les denominará como tetreles, penteles, sexteles y hepteles, respectivamente. La mayoría de sus fases forman esqueletos 3D con una conectividad que satisface la regla de Pearson (8.N). Dentro de cada grupo, los elementos más pesados tienden a formar estructuras más compactas, como ocurre con el Sn, Pb, Bi, Se y Te. Estas últimas estructuras pueden estabilizarse en los elementos más ligeros a altas presiones. El interés de esta descripción está en que estas estructuras aparecerán repetidamente, a lo largo del texto, en forma de polianiones de Zintl así como en los esqueletos de muchos oxopolianiones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Matyushenko N.N., Strel'nitsky V.E. and Gusev V.A (1981) Electron-Diffraction Study of the Crystalline Phase-Structure of Carbon C8. *Kristallografiya* **26**, 484-487.
- [2] Johnston R.L. and Hoffmann R. (1989) Superdense carbon, C8: supercubane or analog of gamma-silicon? *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 810-819. <https://doi.org/10.1021/ja00185a004>
- [3] Battersby T.R., Gantzel P., Balbridge K.K. and Siegel, J.S. (1995) Long C-C single bonds in anthracene dimers: The structure of bi(anthracene-9,10- dimethylene) photodimer is redetermined. *Tetrahedron Lett.* **36**, 845-848. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02396-S](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02396-S)
- [4] Kammermeier S., Herges R. and Jones P.G. (1997) [2+2] Cycloaddition Products of Tetradehydroanthracene: Experimental and Theoretical Proof of Extraordinary Long C–C Single Bonds. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1757-1760. <https://doi.org/10.1002/anie.199717571>
- [5] Vegas A. (2012) On the charge transfer between conventional cations: the structures of ternary oxides and chalcogenides of alkali metals. *Acta Cryst. B* **68**, 364-377. <https://doi.org/10.1107/S0108768112021234>.

- [6] O’Keeffe M. and Hyde B.G. (1985) An alternative approach to non-molecular crystal structures with emphasis on the arrangements of cations. *Struct. Bond.* **61**, 77-144. <https://doi.org/10.1007/BFb0111193>
- [7] Liu M. and Liu M.G. (1986) Compressions and phase transitions of tin to half a megabar. *High Temp. High Press.* **18**, 79-85.
- [8] Kasper J. S. and Richards S. M. (1964). The crystal structures of new forms of silicon and germanium. *Acta Cryst.* **17**, 752-755. <https://doi.org/10.1107/S0365110X64001840>
- [9] Christensen A.N., Olesen M., Cerenius Y. and Jensen T.R. (2008) Formation and Transformation of Five Different Phases in the $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ System: Crystal Structure of the Subhydrate $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and Soluble Anhydrite CaSO_4 . *Chem. Mater.* **20**, 2124-2132. <https://doi.org/10.1021/cm7027542>
- [10] Jamieson J.C. (1963) Crystal Structures at High Pressures of Metallic Modifications of Silicon and Germanium. *Science* **140**, 72-74. <https://doi.org/10.1126/science.140.3562.72>
- [11] Eremets M.I., Gavriluk A.G., Trojan I.A., Dzivenko D.A. and Boehler R. (2004). Single-bonded cubic form of nitrogen. *Nat. Mater.* **3**, 558-563. <https://doi.org/10.1038/nmat1146>
- [12] Laniel D., Winkler B., Fedotenko T., Pakhomova A., Chariton S., Milman V., Prakapenka V., Dubrovinsky L. and Dubrovinskaia N. (2020). High-pressure polymeric nitrogen allotrope with the black phosphorus structure. *Phys. Rev. Lett.* **124**, 216001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.216001>
- [13] Kikegawa T. and Iwasaki H. (1983) An X-ray diffraction study of lattice compression and phase transition of crystalline phosphorus. *Acta Cryst. B* **39**, 158-164. <https://doi.org/10.1107/S0108768183002220>
- [14] Krebs H., Holz W. and Worms K.H. (1957) Über die Struktur und die Eigenschaften der Halbmetalle, X. Eine Neue Rhombische Arsenmodifikation und Ihre Mischkristallbildung mit Schwarzem Phosphor. *Chem. Ber.* **90**, 1031-1037. <https://doi.org/10.1002/cber.19570900624>
- [15] Lundegaard L.F., Weck G., McMahon M.I., Desgreniers S. and Loubeyre P. (2006) Observation of an O_8 molecular lattice in the epsilon-phase of solid oxygen. *Nature* **443**, 201-204. <https://doi.org/10.1038/nature05174>
- [16] Luo H., Greene G. and Ruoff A.L. (1993) $\beta\text{-Po}$ phase of sulfur at 162 GPa: X-ray diffraction study to 212 GPa. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2943-2946. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2943>

9

CAPÍTULO 9. La simplificación progresiva de las estructuras del Bloque-p

“Cada cosa se esfuerza, en cuanto de sí depende, por perseverar en su ser”

*B. Spinoza (1632-1677)
Ethica parte 3, prop.6*

9.1. INTRODUCCIÓN

El análisis de las estructuras del Bloque p , realizado en el Capítulo 8, ha confirmado que, con la excepción de las redes bct, bcc, etc. de las Figuras 8.5, 8.16 y 8.20, todas las estructuras elementales forman esqueletos con enlaces covalentes de los que podemos extraer dos conclusiones principales:

1. Todas las estructuras pueden explicarse en el marco de la teoría del **VB** con enlaces dirigidos que cumplen la regla (8-N).
2. Dentro de un Periodo de la **TPE**, las estructuras de un Grupo está formada por fragmentos de las estructuras del grupo inmediatamente anterior. Así, las moléculas X_2 de halógeno están contenidas en las estructuras del Grupo 16. La molécula de S_6 , está contenida en las capas de As y las estructuras del Grupo 15 son fragmentos de las estructura del Grupo 14.

Estas relaciones demuestran que la transición de las estructuras puede intuirse como un proceso en el que las estructuras más sencillas fueran fragmentos separados de otra más compleja que contiene a la primera. Hay que insistir, sin embargo, en que esa derivación es meramente conceptual en el sentido de que *no es posible romper enlaces de la estructura tipo diamante del Ge para obtener capas con la estructura tipo As*. Lo más relevante, sin embargo, es que siendo Ge y As dos “especies diferentes”, la última está contenida en la de su precursor y, a su vez, partes de ella son “filtradas” en el siguiente elemento (Se) el cual, a su vez, filtra halterios diatómicos como las moléculas de Br_2 , finalizando el proceso con el filtrado de gases nobles monoatómicos (Ar)¹.

¹ La simplificación gradual de las estructuras al ir de izquierda a derecha de un periodo de la **TPE** tiene similitudes con el proceso matemático de *filtración o estratificación*.

9.2. LAS ESTRUCTURAS TIPO DIAMANTE DE C, Si, Ge y Sn

9.2.1. Del Si al P, al S y al Cl

El proceso estructural descrito anteriormente está esquematizado en la Figura 9.1. Si comenzamos con la estructura tetra-conectada ($Fd\bar{3}m$) tipo diamante (C, Si, Ge y Sn) de la Figura 9.1a y en ella rompemos los enlaces entre las capas tipo As, perpendiculares a la dirección $[111]$ de la celdilla de Si, llegamos al esquema de la Figura 9.1b, en el que hemos mantenido dos enlaces verticales como muestra de los enlaces eliminados.

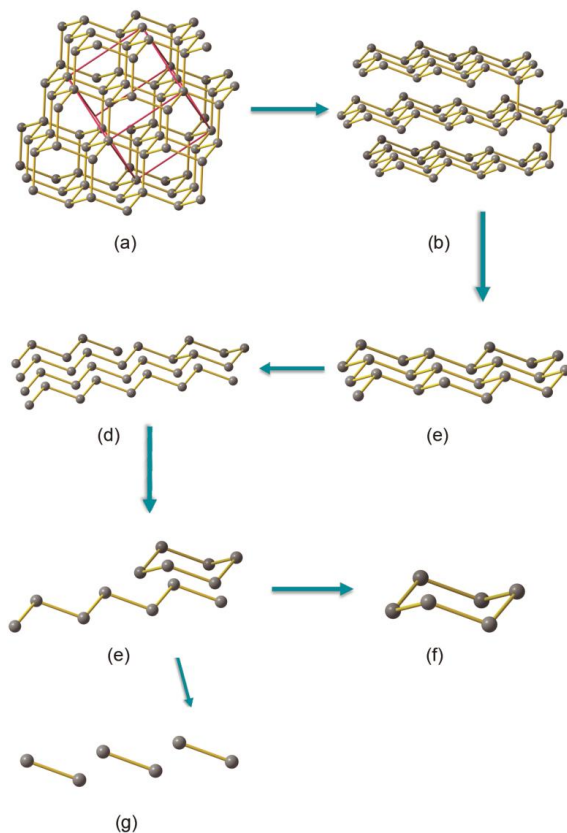


Figura 9.1. (a) La estructura del Si ($Fd\bar{3}m$). (b) La misma estructura en la que se han roto los enlaces Si-Si necesarios para producir la estructura del As. En la parte derecha, se han mantenido dos enlaces como muestra de los eliminados. (c) Capa aislada que reproduce la estructura del As. (d) La capa tipo As descompuesta de dos maneras: 1) Como cadenas planas en zigzag de átomos biconectados. 2) Como anillos Si₆ en conformación de silla. Ambos fragmentos existen en S o Se (e). (f) Una silla aislada. (g) Tanto las cadenas como los ciclos pueden fragmentarse en halterios semejantes a moléculas de Cl₂.

Un patrón análogo de descomposición para la serie $\text{Ge} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{I}$ fue propuesto por Schubert [1] en el cual las hélices trigonales de Se eran derivadas de la estructura laminar del As. Este punto lo discutiremos en la sección 6 de este capítulo donde se descubrirán las cadenas de S (ver Figura 9.8).

Conviene resaltar que, en la estructura del Si, los enlaces se rompen al añadir un electrón a cada uno de los átomos de Si que forman el enlace (Figura 9.1a). Este electrón adicional ocuparía orbitales atómicos no-enlazantes haciendo que cada par de electrones enlace se convierta en dos pares de LP enfrentados, produciéndose así la separación de las dos capas.

Si los enlaces mantenidos en la Figura 9.1b se rompieran, se obtendrían las capas individuales tipo As, que también existen en el P rojo y en el Sb (Figuras 8.15b y 8.16a). Una de las capas tipo-As se ha aislado en la Figura 9.1c donde los átomos de P, con 5 electrones, están tri-conectados de acuerdo con la regla (8-N). Si, ahora, en esa capa, rompiéramos ciertos enlaces P-P, llegaríamos a las estructuras del S o del Se.

La ruptura puede hacerse de dos formas: Una, separando cadenas en zigzag planas e infinitas. En la segunda manera, la capa de P puede descomponerse en ciclos de S_6 (Figura 9.1) o de Se_6 (Figuras 8.18 y 8.19). De igual forma se separarían las moléculas de Cl_2 (Figura 9.1g). Es importante avanzar en este punto, que este proceso está relacionado con el ZKC, como veremos al final de este Capítulo.

9.2.2. Descomposiciones alternativas

La red de Si puede descomponerse en fragmentos distintos a los descritos en la Figura 9.1 manteniendo la tri-conectividad. La nueva fragmentación está representada en la Figura 9.2 y es importante porque no conduce a la estructura tipo-As (o P) de la Figura 9.1e sino a la estructura del P negro. Ambas estructuras pueden compararse en la Figura 9.2. En la estructura del P negro (Figura 9.2b) los ángulos P-P-P, en las capas, son más próximos a 90° que en los fragmentos de Si de la Figura 9.2a. Además, en la estructura real del fósforo, las capas están más separadas como consecuencia de los pares de Lewis (LP) mutuamente enfrentados y localizados sobre cada átomo de P. Otro hecho relevante de la Figura 9.2b es que su patrón también contiene anillos en conformación de silla, de forma que la transmisión de fragmentos S_6 (Se_6) puede ocurrir tanto a partir de la estructura diamante como de las capas tipo As representadas en la Figura 9.1c.

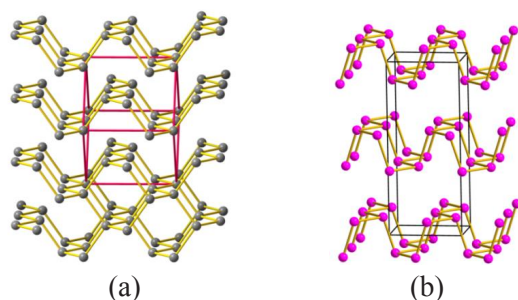


Figura 9.2. (a) Estructura $Fd\bar{3}m$ del Si para mostrar que la ruptura de ciertos enlaces deriva en las capas de P negro. En la parte inferior se han mantenido todas las conexiones del Si como referencia. (b) Estructura del bp-N, del P negro y del As (arsenolamprita) con la tri-conectividad propia de los pentaes.

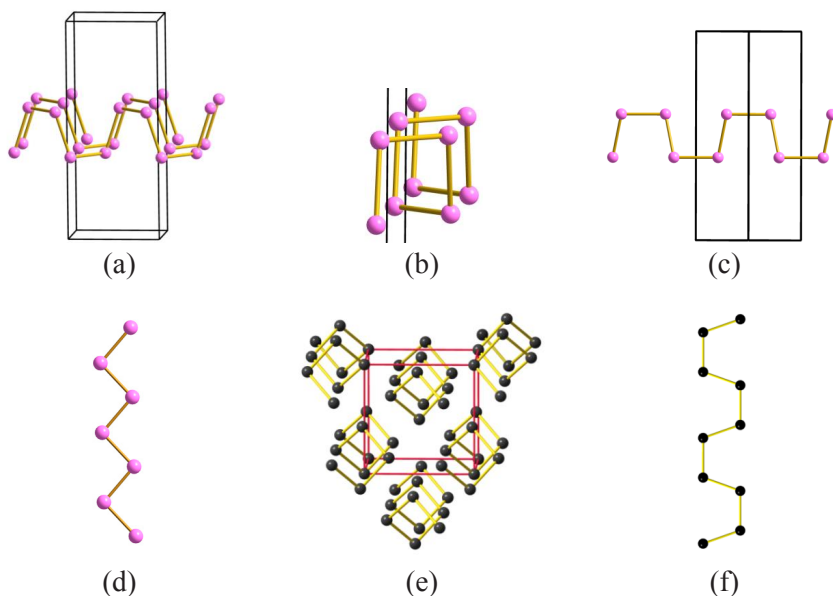


Figura 9.3. (a) Ruptura selectiva de algunos enlaces en los bloques de P negro dando lugar a cadenas onduladas infinitas. (b) Vista lateral (a) que demuestra que las cadenas son de hecho hélices cuaternarias propias del S o Se. (c) Cadenas planas biconectadas obtenidas directamente de la descomposición de la estructura del P negro. (d) Estructura del Si ($Fd\bar{3}m$), descompuesta directamente en hélices mostrando su forma de hélices dextrógiras y levógiras que coexisten en la estructura. (e) Cadena ondulada biconectada derivada de la estructura de la lonsdaleita (diamante hexagonal) (Figura 8.1c). Esta cadena guarda similitud con la derivada del P negro en (c). Nótese que los ángulos varían de una cadena a otra.

A su vez, las capas de P negro pueden fragmentarse no solamente en anillos sino también en cadenas onduladas de átomos biconectados, como muestra la Figura 9.3a. La fragmentación puede hacerse de tres maneras: La primera produce cadenas de átomos biconectados cuya vista lateral (ver Figura 9.3b) muestra que se trata de hélices cuadradas propias del S fibroso o de Se (comparar con la Figura 8.18b). La segunda alternativa produce cadenas planas, onduladas y cuadradas como la representada en la Figura 9.3c. Estas cadenas no se conocen en los sexteles pero sí aparecen en las fases de Zintl $\text{BaMg}_{0.1}\text{Li}_{0.9}\text{Si}_2$, SrLaSi_2 y Ca_2LiSi_2 [2], en las cuales las cadenas las forman los átomos de Si convertidos en Ψ -S.

Las hélices tetragonales no son sólo componentes de las estructuras del Grupo 15 sino que también pueden derivarse directamente de la estructura del silicio, como se muestra en la Figura 9.3e.

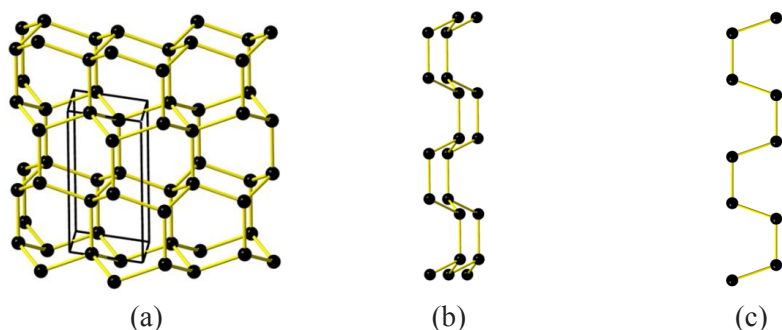


Figura 9.4. (a) La estructura de la lonsdaleita con las capas verticales de anillos hexagonales en conformación de bote. Una de ellas se ha aislado en (b). (c) Una de las cadenas onduladas planas derivables de la capa en (b). Son similares a las existentes en SrLaSi_2 y Ca_2LiSi_2 [2].

Las cadenas onduladas representadas en la Figura 9.3f también pueden obtenerse de la estructura de la lonsdaleita (Figura 9.4a). Cuando se separan las bicapas verticales, como la mostrada en la Figura 9.4b, éstas pueden descomponerse, a su vez, en las cadenas de la Figura 9.4c. El esquema es similar al derivado de la estructura tipo diamante en la Figura 9.1.

Finalmente (tercera manera), si en las capas de la Figura 9.2b rompemos los enlaces verticales, cada capa se descompone en dos cadenas planas como la representada en la Figura 9.3d. Cadenas similares aparecen en fases de Zintl como CaSi (Figura 5.7) cuyos átomos de Si $\equiv \Psi$ -S.

9.3. LA FRAGMENTACIÓN DE LAS FASES DENSAS DE Si Y Ge $cI\bar{a}3$: DEL Si A LA ESTRUCTURA CONDENSADA DEL Nitrógeno A HP-HT. SU POSTERIOR DESCOMPOSICIÓN EN HÉLICES DE S

Fragmentaciones análogas pueden hacerse partiendo de la fase densa γ -Si (Ge) obtenida por descompresión súbita desde $P = 14$ GPa. La estructura cúbica ($I\bar{a}3$) ya fue descrita en el Capítulo 8 aunque se ha traído de nuevo a las Figuras 9.5a y 9.5b para mostrar su tetra-conectividad.

Las Figuras 9.5a y 9.5b nos muestra que en la estructura hay hileras de enlaces cruzados, algunos de los cuales están marcados con flechas. Si uno de cada cuatro de esos enlaces cruzados Si-Si se elimina selectivamente, se obtiene el patrón representado en la Figura 9.5c. Esta imagen muestra que la estructura inicial del Si se ha separado en dos subredes idénticas e interpenetradas que están constituidas por cuadrados y octógonos que, vistos en perspectiva, son hélices interconectadas (Figura 9.5c).

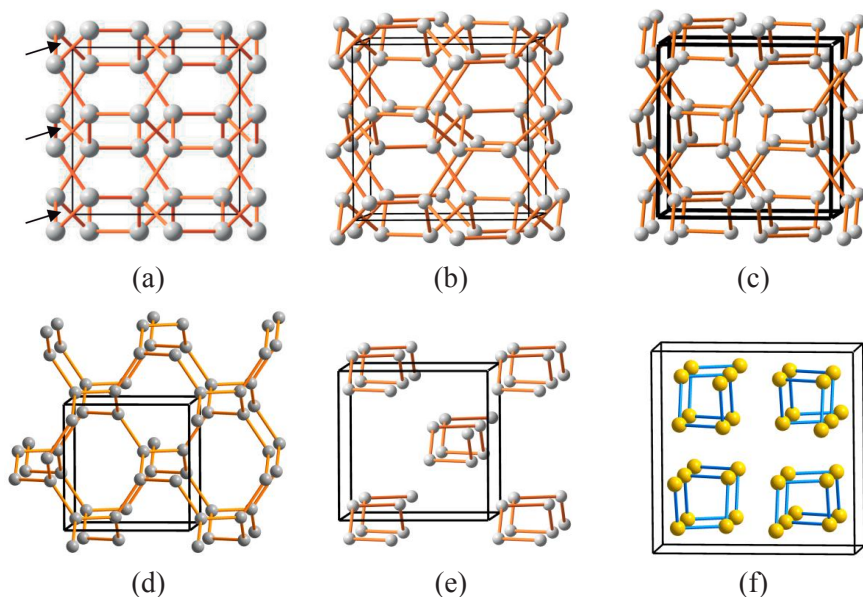


Figura 9.5. (a) Proyección de la estructura tetra-conectada de γ -Si (γ -Ge) ($I\bar{a}3$). (b) Vista en perspectiva para mostrar la tetra-conectividad de la estructura. (c) Descomposición de la estructura (a) en dos redes tri-conectadas interpenetradas, tras romper los enlaces cruzados de manera alterna, como muestra las flechas. (d) Uno de los dos esqueletos tri-conectados separado de γ -Si. (e) Descomposición de la red tri-conectada (d) en hélices cuadradas (propias del S). (f) La estructura de la fase de HP (S-II) constituida por las mismas hélices que en (e), contenidas en (a) y (d).

Eso hace que cada una de las subredes, separada en la Figura 9.5d, sea tri-conectada como en los *penteles*. La importancia de esta descomposición es que dichas redes tri-conectadas, son isoestructurales con la fase condensada del nitrógeno, obtenida a 150 GPa y 2700 K [3], descrita en el Capítulo 8 (Figura 8.13a). Recordemos que allí advertimos de la importancia del descubrimiento de esa fase $I_{2,3}$ del nitrógeno.

Podemos afirmar que la estructura cI16 ($Ia\bar{3}$) del silicio se descompone en dos redes de pseudo-fósforo (HP-, HT-nitrógeno) que, a su vez, contienen las hélices tetragonales del S. La ruptura de los enlaces entre hélices en la figura 9.5d, produce la separación de dichas hélices como en la Figura 9.5e. Recordemos que hélices similares aparecen como una fase de equilibrio del azufre (S-II) a $P > 35\text{-}38$ GPa [4]. Su estructura, representada en la Figura 9.5f, contiene hélices comparables a las derivadas de la estructura cI16 del Si (Figura 9.5e). La estructura cI16 se convierte en otro ejemplo de cómo las hélices son “filtradas” en la serie $\text{Si} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S}$.

9.4. LA DESCOMPOSICIÓN DE LA ESTRUCTURA C8: LAS MOLÉCULAS CÚBICAS N_8 Y SU DESCOMPOSICIÓN EN DOS MOLÉCULAS DE S_4

La llamada estructura C8 (*supercubano*) también puede descomponerse de acuerdo con el *proceso de filtración*. La estructura, representada en la Figura 9.6a, está formada por cubos C_8 conectados por sus vértices, dando lugar a una red tridimensional tetra-conectada. Si los enlaces entre cubos se rompieran idealmente, tendríamos un conjunto de moléculas C_8 en las que cada átomo está tri-conectado, como en los *penteles* P_8 (N_8), de acuerdo con la regla (8-N) (véase Figura 8.14b).

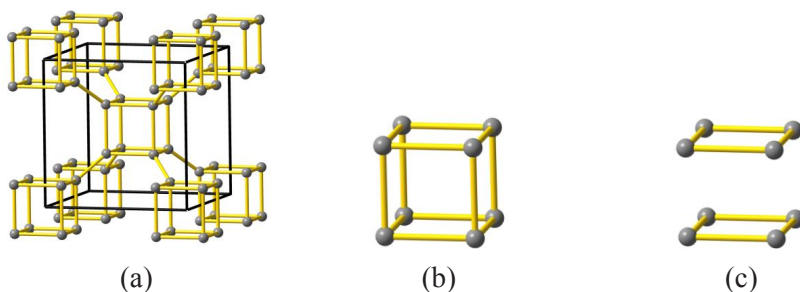


Figura 9.6. (a) Perspectiva de la estructura hipotética de C8. (b) Uno de los cubos C_8 aislado tras romper los enlaces entre ellos en (a). El cubo, tri-conectado, es similar a la hipotética molécula de P_8 o N_8 y al hidrocarburo C_8H_8 (cubano). (c) Cubo descompuesto en dos moléculas cuadradas de S_4 o Se_4 .

Posteriormente, si se rompieran los cuatro enlaces verticales C–C del cubo C_8 de la Figura 9.6b, se obtendrían dos cuadrados semejantes a las mo-

lécúlas de S_4 (Figura 9.6c) descritas en el Capítulo 8. Grupos similares están implícitos en otras estructuras tetra-conectadas como en β -BeO o en las redes planas 4.8^2 en CaB_2C_2 (Figura 8.4). La posterior descomposición en moléculas $X-X$ (halógeno) resulta evidente en la Figura 9.6c.

Es interesante dar cuenta de que Krivovichev *et al.*, [5] hayan usado una descripción estructural automática para explicar la complejidad de las fases observadas en la cristalización de un fundido de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Aplicándolo a nuestro caso, a partir de la estructura de C8 se podrían derivar las estructuras de la anortita y la del análogo metavariscita ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (tipo β -BeO) por un simple reordenamiento de los enlaces Si-Al sin que se pierda la tetra-conectividad. El último paso sería la estructura hexagonal de la dmisteinbergite. Esos esqueletos serán analizados en los Capítulos 12 a 14. Recordemos que en el Capítulo 8 dimos cuenta de la similitud entre el carbono tetragonal y la estructura C8.

9.5. LA FASE DENSA DE Si ($P4_32_12$): SU DESCOMPOSICIÓN EN HÉLICES TETRAGONALES DE S A ALTA PRESIÓN (S-II)

La estructura de la fase HP de Si ($P4_32_12$) también es elocuente. Vimos en la Figura 8.7 que los átomos de Si estaban separados en dos familias localizadas en $4a$ (Si1) (gris claro) y en $8b$ (Si2) (gris oscuro). Ambas forman el esqueleto tetra-conectado de la Figura 9.7a en el cual no hemos podido identificar ningún fragmento con estructura de penteles.

Cuando los átomos en $4a$ (gris claro) son separados de los átomos en $8b$ (gris oscuro), *el patrón recurrente de las hélices tetragonales* reaparece. Compárense las Figuras 9.7b, 9.3e y 9.5e. En este caso, el patrón helicoidal puede racionalizarse en el marco del EZKC si admitimos que los 16 electrones de valencia de los 4 átomos de Si (1) se transfieren a los 8 átomos de Si (2) convirtiéndolos en Ψ -S.

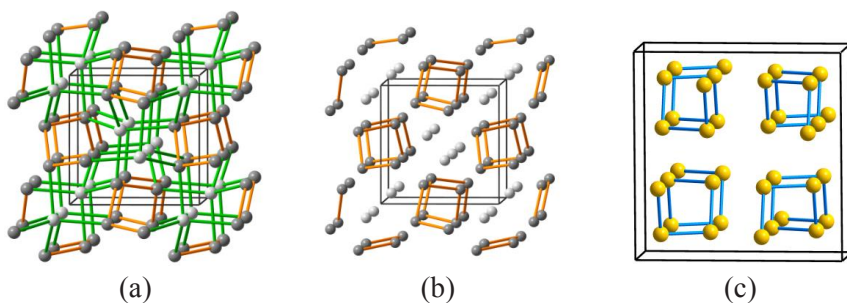


Figura 9.7. (a) Perspectiva de la fase densa de Si y Ge ($P4_32_12$). Los enlaces ocres conectan los átomos de Si(2). Los enlaces verdes unen Si(1) y Si(2). (b) La ruptura de los enlaces verdes pone al descubierto las hélices tetragonales formadas por los átomos de Si(2). (c) La estructura de S-II a 55 GPa.

En la fase $P4_32_12$ (Figura 9.7) las hélices están formadas solamente por los átomos de $\text{Si}(2)$, en contraposición a la estructura diamante (Figura 9.3e) en la que todos los átomos de la red participan en ellas. Nótese también que en la fase $P4_32_12$, la polaridad del grupo espacial impone la existencia de un solo enantiómero. Por el contrario, en S-II (Figura 9.7c) coexisten ambos enantiómeros.

9.6. EL ESQUELETO DE SI EN EL CUARZO: DESCOMPOSICIÓN EN HÉLICES TRIGONALES DE S

El esqueleto de Si en el cuarzo está representada en la Figura 9.8a y, como vimos en el Capítulo 8, la subred de Si es tipo cinabrio (HgS), también adoptada por ZnTe , CdSe , CdTe y por aleaciones tales como CrSi_2 , WGe_2 , MoSi_2 and HfSn_2 . La subred no es conocida entre los tetreles pero su existencia en HfSn_2 es importante porque los átomos que la forman son de los Grupos 4 y 14. La similitud entre ambas se manifiesta en la Figura 9.8b.

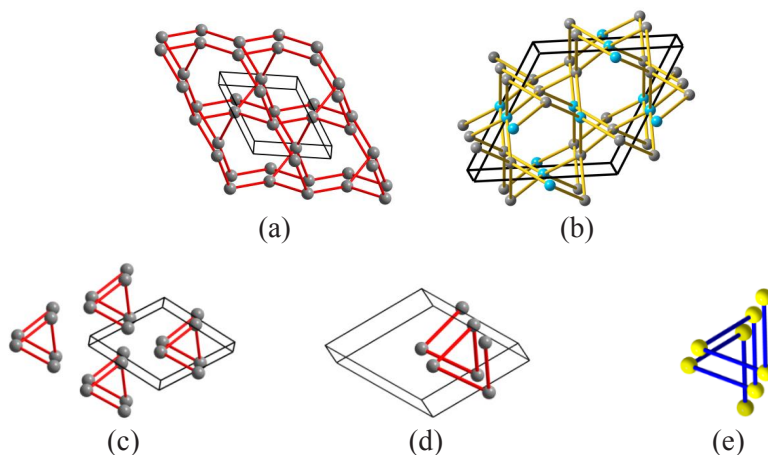


Figura 9.8. (a) Esqueleto de Si en el ht-cuarzo ($P6_22$) mostrando la conectividad 4. Está compuesto por la condensación de hélices trigonales que forman canales helicoidales hexagonales. (b) Estructura del homólogo HfSn_2 que forma un esqueleto similar con átomos del Grupo 4. Hf: azul; Sn: gris. (c) Rompiendo los enlaces apropiados, el esqueleto de Si se descompone en hélices trigonales aisladas semejantes a las de S, Se y Te. (d) Una hélice trigonal de Si aislada. (e) Hélice de S fibroso para mostrar que el patrón del S está implícito en la estructura del Si en el cuarzo.

El esqueleto de Si está formado por hélices trigonales y hexagonales y, al igual que en la fase $P4_32_12$ de Si, el esqueleto del cuarzo tampoco tiene fragmentos tri-conectados característicos de los penteles. Por el contrario, los fragmentos condensados son hélices trigonales propias de los sexteles. Así, la ruptura de

enlaces entre hélices da lugar al diagrama de la Figura 9.8c que se identifica con la estructura tipo asbesto de S o Se, representadas en las Figuras 9.8d y 9.8e. De nuevo, una estructura del Grupo 16 está implícita en una del Grupo 14.

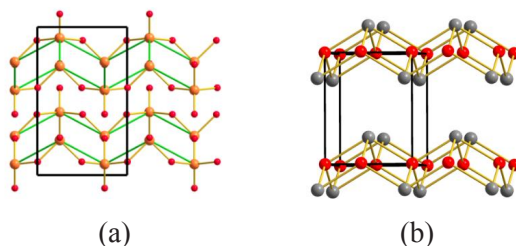
Como dijimos en la Sección 2.1 de este Capítulo, Schubert [1] propuso la formación de hélices trigonales de Se (Figura 9.8e), a partir la estructura en capas del As (véase Figura 8.15b). En este caso, las cadenas son irregulares con distancias Se-Se que alternan entre 2.52 Å y 3.12 Å, en lugar del valor único de 2.397 Å en el Se elemental.

9.7. LA ESTRUCTURA TETRA-CONECTADA DEL TIPO PbO: DESCOMPOSICIÓN EN LAS REDES TRI-CONECTADAS DE As EN As_2O_4 . POSTERIOR DESCOMPOSICIÓN EN HÉLICES TETRAGONALES PROPIAS DEL AZUFRE

9.7.1. La red tetra-conectada del tipo-PbO

Esta estructura también pertenece al grupo de las redes tetra-conectadas y la adoptan compuestos como PbO, BiIn, FeS y Na[AlSi], entre otros. La estructura, comentada en los Capítulos 7 y 8 (Figuras 8.9 y 8.10), consiste en redes planas 4^4 de átomos de O en PbO (Fe en FeS) cuyos cuadrados son coronados por los átomos de Pb o S, como muestra la Figura 9.9b. El resultado es que los átomos de O (o de Fe) ocupan el centro de tetraedros de Pb (o de S) y éstos ocupan el vértice de las pirámides cuadradas PbO_4 o SFe_4 . No hemos encontrado en los penteles ninguna red tri-conectada que derive de la estructura tipo PbO. Sin embargo, esa red existe en el esqueleto de As en la fase *Pnma* de As_2O_4 [6], representado en la Figura 9.9a.

En esta estructura, los átomos de As(1) forman tetraedros AsO_4 , mientras que los átomos de As(2) se unen a tres átomos O en coordinación piramidal con la cuarta posición del átomo de As ocupada por un LP. En proyección (Figura 9.9a), la estructura se asemeja a la del PbO (Figura 9.9b) pero, en perspectiva (Figura 9.9c), se pone de manifiesto que la subred de As está tri-conectada, como corresponde a un elemento del Grupo 15 (pentel).



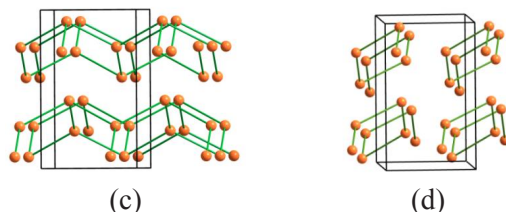


Figura 9.9. (a) Proyección sobre el plano bc de la estructura de As_2O_4 que muestra su similitud con la estructura tetra-conectada del tipo PbO representada en (b) As: ocre, O: rojo, Pb: gris, O: rojo. (c) Perspectiva del esqueleto de As en As_2O_4 representado en (a) que desvela que la subred de As está tri-conectada como corresponde a los elementos del Grupo 15. Los átomos de O se han omitido. Su fragmentación, tras eliminar uno de cada tres enlaces As-As, da lugar al patrón (d) formado por hélices rectangulares bi-conectadas propias del S y Se.

Ese esqueleto derivaría de la estructura tipo PbO si se rompieran selectivamente uno de cada cuatro enlaces Pb-O (As-As), como se muestra en la Figura 9.9c. La *transmisión del patrón* puede ir más lejos: Si uno de los tres enlaces As-As de la subred de As fuera eliminado, entonces, aparecen cuatro hélices cuadradas como las representadas en la Figura 9.9d. Este compuesto es un nuevo ejemplo de como una estructura tetra-conectada (PbO) (Grupo 14) contiene implícita una estructura real del Grupo 15, la cual, a su vez, contiene las hélices de los sexteles.

Algunas de las redes tetra-conectadas que hemos descrito no se han encontrado todavía en los elementos del Grupo 14, pero existen en sus óxidos (Si en el cuarzo, $[\text{AlP}]$ en la berlinita) y también en algunos compuestos binarios del tipo III-V (BiIn) II-VI (BaO , PbO , $\beta\text{-BeO}$) o I-VII (CuCl) que fueron tratados en el Capítulo 8 (Figura 8.9).

Puesto que compuestos binarios II-VI (ZnS , ZnTe , PbO) y III-V (BN , AlP , GaAs) forman estructuras características de los tetreles, cabe especular con la posibilidad de que otras redes tetra-conectadas encontradas en óxidos o en fases de Zintl, pudieran estabilizarse en los tetreles. Pensemos, por ejemplo en dos subredes $[\text{AlP}]$ de las dos fases de $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (véase Capítulo 8), en la red aromática $4.8^2 [\text{BC}]^-$ de $\text{Ca}[\text{B}_2\text{C}_2]$ (Figura 8.4c) o en la fase de Zintl SrAl_2 . Todas ellas serían consistentes con el modelo VB aplicado a estructuras de C o Si.

9.8. LAS SIMILITUDES ENTRE LAS ESTRUCTURAS DE SrAl_2 Y SrSi_2

SrAl_2 y SrSi_2 son fases de Zintl. Sus respectivos esqueletos de Al y Si, satisfacen el Concepto de Zintl-Klemm (Capítulo 5). Allí, avanzamos que la estructura de SrAl_2 (tipo CeCu_2) poseía un esqueleto de Al tetra-conectado (Figura

5.2a) y ahora está representada de nuevo en la Figura 9.10a. De acuerdo con el ZKC, la transferencia de $2e^-$ del Sr a la subred $[Al_2]^{2-}$, convertiría a los átomos de Al en $[Al]^- \equiv \Psi\text{-Si}$, formando una red tetra-conectada propia de los tetreles.

La Figura 9.10a, muestra que los polianiones de Zintl $[Al_2]^{2-}$ carecen de hélices. En su lugar, los átomos de Al forman escalas, en forma de acordeón, conectadas entre sí. Si en esa Figura elimináramos los contactos entre escalas, estas quedarían aisladas como en la Figura 9.10b en la cual, los átomos de Al están tri-conectados como en los penteles. Este patrón se asemeja al esqueleto de otros óxidos de elementos de Grupo 15, como la subestructura de Sb en la fase $Pccn\text{-Sb}_2\text{O}_3$ o la de la estructura $C2/c$ del Sb_2O_5 , que serán discutidas en el Capítulo 10 (Figura 10.12).

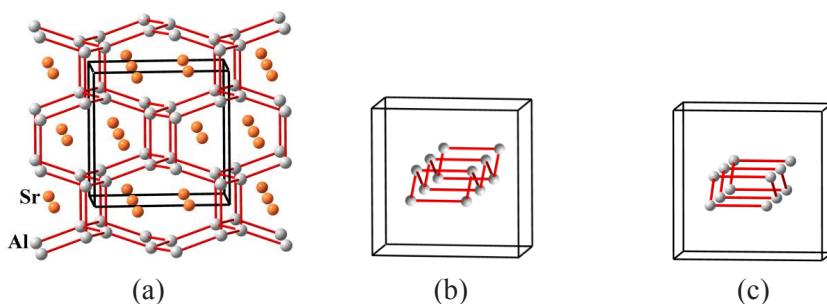


Figura 9.10. (a) Estructura de la fase de Zintl SrAl_2 con el esqueleto tetra-conectado de átomos de $\text{Al}^- \equiv (\Psi\text{-Si})$. Al: gris, Sr: ocre. (b) Perspectiva de la escala central formada por los átomos de Al en SrAl_2 . Esta escalera central de (b) se ha aislado rompiendo uno de cada 4 enlaces Al-Al. De esta forma la estructura de $\Psi\text{-Si}$ en (a) (Grupo 14) se convierte idealmente en la estructura de un $\Psi\text{-Pentel}$ (Grupo 15). La escala en (b) se ha rotado 90° respecto a la orientación en (a). (c) La misma escala tras la ruptura selectiva de uno de cada tres enlaces en la escala en (b) que la convierten en hélices rectangulares del Grupo 16 como las descritas para otros elementos del Grupo 16. La condensación de estas últimas hélices formarían una estructura tri-conectada derivada de la Figura 9.10a.

Las escalas de la Figura 9.10b podrían descomponerse de dos maneras: la primera consistiría en eliminar los enlaces horizontales de la escala de la Figura 9.10b, lo cual produciría dos cadenas planas en *zigzag* de átomos bi-conectados, similares a las definidas en la Figura 9.1e, que quedarían convertidas en $\Psi\text{-S}$ (sextels); en la segunda manera eliminaríamos uno de cada dos enlaces verticales de las escalas, de forma que éstas quedarían convertidas en cadenas helicoidales rectangulares como la representada en la Figura 9.10c. En ambos casos, pasaríamos de esqueletos tri-conectados a bi-conectados; de penteles a sexteles.

El proceso de *filtración* ocurre una vez más, con un esqueleto del Grupo 14 que contiene implícita una estructura del Grupo 15 que, a su vez, incluye patrones estructurales del Grupo 16. Es digno de mención que tal proceso ocurra no solamente en los elementos químicos sino también en los pseudo-elementos de las fases de Zintl.

Los comentarios previos abren la vía para comparar dos fases de Zintl: SrAl_2 y SrSi_2 . Ésta última está representada en la Figura 9.11. En SrAl_2 (Figura 9.10a) los átomos de Sr inducen la formación del esqueleto de $\text{Al}^- \equiv (\Psi\text{-Si})$. Por el contrario, en SrSi_2 los mismos átomos de Sr convierten los átomos de Si en $\Psi\text{-P}$, formando el esqueleto tri-conectado de la Figura 9.11. El esqueleto consta de hélices cuadradas interconectadas que se asemejan al esqueleto de la estructura densa del nitrógeno [3] representada en la Figura 8.13a y también a la subred derivada del $\gamma\text{-Si}$ de la Figura 9.5c. Si en este esqueleto, rompemos los enlaces entre hélices, pasaríamos también de una estructura tri-conectada (pentel) a las hélices de átomos bi-conectados propias del S y Se.

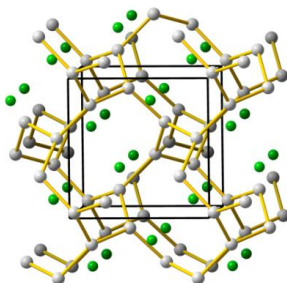


Figura 9.11. Perspectiva de la estructura de la fase de Zintl SrSi_2 formada por hélices cuadradas interconectadas que generan un esqueleto tri-conectado como corresponde a los átomos de Si convertidos en $\Psi\text{-P}$. Sr: verde, Si: gris.

9.9. LA ESTRUCTURA HEXAGONAL SIMPLE DEL Si: SU DESCOMPOSICIÓN EN MOLÉCULAS P_6

Tenemos que discutir aún dos estructuras importantes: las moléculas de P_4 y P_6 . La primera podemos derivarla idealmente al descomponer en tetraedros la estructura fcc del Si (fase X-Si) obtenida a 79 GPa. Por el contrario, las moléculas de P_6 (Figura 8.12b) pueden derivarse de la fase hexagonal primitiva del Si (V-Si) estable entre 16 y 38 GPa. Esta estructura ($P6/mmm$) está proyectada en la Figura 9.12a y puede descomponerse en columnas de prismas trigonales paralelas al eje c que están representadas en la Figura 9.12b.

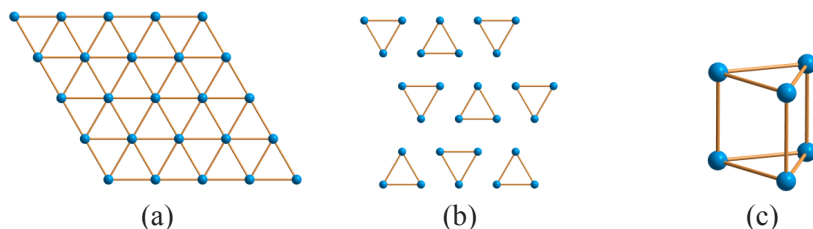


Figura 9.12. (a) Estructura hexagonal primitiva del silicio ($P6/mmm$) proyectada sobre el plano ab . (b) La misma estructura descompuesta en columnas de prismas trigonales, perpendiculares al plano de proyección. (c) Un prisma aislado de $\text{Si}_6 \equiv \Psi\text{-P}_6$, que es similar a la molécula de N_6 .

Las moléculas de P_6 pueden obtenerse al romper enlaces verticales alternos dando lugar a prismas trigonales semejantes a las moléculas de N_6 descritas en el Capítulo 8 y representada en la Figura 9.12c. A su vez, las moléculas de P_6 pueden descomponerse en anillos S_3 de igual manera que los anillos S_4 derivaban de las moléculas de P_8 (Figura 9.6c).

9.10. LAS BASES REALES DE LOS MECANISMOS DE DESCOMPOSICIÓN

Los mecanismos que hemos descrito en este capítulo son *ideales*. Sin embargo, algunos autores como Burdett y Lin [8] en un artículo titulado “*The electronic factors linking the structures of graphite, arsenic and selenium*” trataron de explicar la conexión entre estructuras usando el método de cálculo de orbitales moleculares de un fragmento contenido en un sólido. Este método, conllevaba la inserción de los orbitales moleculares de una molécula de S_6 dentro de la estructura de una capa de As y, a su vez, la inserción de los orbitales moleculares de las capas de As dentro de la estructura del grafeno. Es importante subrayar que en el trabajo de Burdett, las capas tipo-As se consideran como una deformación de las capas planas del grafito en lugar de considerarlas como un fragmento de la estructura del Si, como hemos sugerido aquí.

Este modelo podría resultar paradójico porque implicaría que un elemento con número atómico mayor, y por lo tanto, con una estructura más simple (por ejemplo S_6), sirviera como componente constitutivo de moléculas más complejas que corresponderían a otro elemento más ligero, en este caso el P (tipo As). Igualmente, la estructura del P se insertaría en la más compleja del Si. El método usado por Burdett & Lin [8] podría verse como un proceso constructivo real pero la paradoja está en que estos métodos que, aparentemente reflejan la realidad, presuponen que los átomos más pesados fueran

causantes de las estructuras de los más ligeros, en el orden $Cl \rightarrow S \rightarrow P \rightarrow Si$, noción que choca con la intuición de que los elementos más ligeros, con estructuras más complejas, se simplificarían por descomposición progresiva a medida que aumenta el número atómico. La descomposición debería ocurrir en el sentido opuesto: $Si \rightarrow P \rightarrow S \rightarrow Cl \rightarrow Ar$.

La realidad es que la segregación de estructuras de los Grupos 16 o 17 a partir de las del Grupo 14 es un *proceso inexistente*: No podemos generar azufre a partir del Si ni tampoco obtener Cl a partir de P. Mucho menos, conseguir nitrógeno a partir de oxígeno o carbono a partir de nitrógeno, como implicaría conceptualmente el modelo de Burdett. Por el contrario, tanto la lógica como la simplicidad de los mecanismos descritos indican que los conceptos generados podrían ser algo más que un ejercicio sobre un papel. Se podría especular diciendo que las relaciones estructurales tan estrechas que se pueden establecer entre los elementos del Bloque *p*, podría estar ligada al proceso de génesis de los elementos.

Es cierto que tales relaciones no pueden ser probadas y deben permanecer, por ahora, en el campo de la especulación. Sin embargo, los procesos de fragmentación progresiva de las estructuras descritas en las Figuras 9.1 a 9.11 guardan cierta semejanza con el concepto matemático de *filtración* o *sedimentación*. La simplicidad y racionalidad en la transmisión de patrones estructurales son tan evidentes que pueden llevar a que nos preguntemos sobre su existencia real. Por el contrario, la eliminación de enlaces que es imprescindible para ir desde los esqueletos del Grupo 14 hasta las moléculas diatómicas del Grupo 17, o incluso hasta los gases nobles monoatómicos, nos indica que el proceso no puede ser real. “*Los enlaces químicos no desaparecen borrándolos en un dibujo*”.

Recordando el concepto de Zintl-Klemm, descrito en el Capítulo 5, vemos que las fases de Zintl y el concepto que las explica están íntimamente unidos a los dos fenómenos descritos en la sección anterior. De acuerdo con la expresión de von Schnering [9], sobre las fases de Zintl, “*one can cross the Periodic Table, step by step, using pseudo-elements as a crutch.*” En ese trabajo, él describió muchas fases intermedias entre las estructuras de dos pseudo-elementos de forma que la transformación de una estructura tiene lugar de una forma casi continua, suave, que hace innecesario el uso de una muleta: *bastaría con un bastón de paseo*.

En otras palabras, tanto el concepto de Zintl-Klemm como el de pseudo-elementos, asociado a él, son “*el escenario donde tiene lugar la transformación de las estructuras del Bloque-p y, por tanto, donde el proceso puede*

ser observado". El ZKC discutido en el Capítulo 5, contiene muchos ejemplos en los que las transformaciones estructurales se pueden visualizar y que discutiremos con la ayuda de ejemplos reales en los Capítulos 13, 16 y 17.

RESUMEN

La inspección de las estructuras elementales del Bloque-*p* confirma que, con la excepción de algunas estructuras con empaquetamientos compactos, obtenidas a alta presión (bct, fcc, etc.), todas las estructuras forman esqueletos con enlaces covalentes. De este hecho podemos extraer dos conclusiones principales: 1) Todas las estructuras pueden explicarse en el marco de la teoría del enlace de valencia (VB) que satisface la regla (8-N). 2) Dentro de un Periodo de la TPE, las estructuras de un grupo son fragmentos de las estructuras del Grupo anterior. Así, las moléculas de halógenos X_2 están contenidas en las del Grupo 16. En éstas, las moléculas S_6 , en forma de silla son fragmentos de la estructura laminar tipo-As (Grupo 15) y estas capas o láminas, a su vez, son fragmentos de las estructuras tipo diamante (Grupo 14). Este proceso racional que permite derivar unas estructuras de otras, también es aplicable a otros esqueletos del Grupo 14 a partir de los cuales se pueden derivar otras fases de los Grupos 15 y 16. La fragmentación progresiva de las estructuras elementales muestra semejanzas con el concepto matemático de "filtración" por el cual, una estructura se puede pensar como un fragmento separado de otra más compleja que contiene a la primera. Si bien estas relaciones deben permanecer por ahora en el terreno de la especulación, la simplicidad y racionalidad en los patrones de transmisión son tan evidentes que nos hace pensar en su existencia real. Aunque los enlaces químicos "no pueden eliminarse borrándolos en un dibujo", las estructuras elementales se transforman unas en otras por medio de la transferencia de electrones en las fases de Zintl. De forma que el ZKC, así como el concepto de pseudo-elementos asociado a él, son el "escenario donde las transformaciones de las estructuras del Bloque-*p* tienen lugar y, por tanto, donde pueden ser observadas".

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Schubert K. (1964) *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Springer Verlag: Berlin/ Göttingen/Heidelberg (p. 187). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-94904-3>

- [2] Wengert S. and Nesper R. (2000) Topological Relationships and Building Blocks in Zintl Phases of the Composition $Ba_{n+1}(Mg, Li)_{2n}Si_{2(n+1)}$. *Inorg. Chem.* **39**, 2861-2865. <https://doi.org/10.1021/ic991299t>
- [3] Eremets M.I., Gavriluk A.G., Trojan I.A., Dzivenko D.A. and Boehler R. (2004). Single-bonded cubic form of nitrogen. *Nat. Mater.* **3**, 558-563. <https://doi.org/10.1038/nmat1146>
- [4] Fujihisa H., Akahama Y., Kawamura H., Yamawaki H., Sakashita M., Yamada T., Honda K. and Le Bihan T. (2004) Spiral chain structure of high pressure selenium-II' and sulfur-II from powder x-ray diffraction. *Phys. Rev. B* **70**, 134106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.134106>
- [5] Krivovichev S.V., Shcherbakova E.P. and Nishanbaev T.P. (2012) The Crystal Structure of Svyatoslavite and evolution of complexity during crystallization of a $CaAl_2Si_2O_8$ Melt: A Structural automata description. *Can. Mineral.* **50**, 585-590. <https://doi.org/10.3749/canmin.50.3.585>
- [6] Jones P.G., Beesk W., Sheldrick G.M. and Schwarzmann E. (1980) Arsenic dioxide. *Acta Cryst. B* **36**, 439-440. <https://doi.org/10.1107/S0567740880003433>
- [7] Vegas A. (2012) On the charge transfer between conventional cations: the structures of ternary oxides and chalcogenides of alkali metals. *Acta Cryst. B* **68**, 364-377. <https://doi.org/10.1107/S0108768112021234>
- [8] Burdett J.K. and Lin J.H. (1982) The electronic factors linking the structures of graphite, arsenic and selenium. *Acta Cryst. B* **38**, 408-415. <https://doi.org/10.1107/S0567740882003070>
- [9] von Schnering H.G. (1981) Homoatomic Bonding of Main Group Elements. *Angew. Chem. Int. Ed.* **20**, 33-51. <https://doi.org/10.1002/anie.198100331>

10

CAPÍTULO 10. **Los óxidos binarios de los** **elementos del Bloque *p***

10.1. LA PRESERVACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS ELEMENTALES EN SUS ÓXIDOS. EXTENSIÓN DEL MODELO DE ÓXIDOS METÁLICOS

En la mayoría de los textos de Química Inorgánica Estructural, los óxidos de los elementos del Bloque *p* son considerados como una familia separada de los óxidos metálicos. En parte, porque éstos forman estructuras compactas, como en Na_2O , BeO , CaO , TiO_2 o Al_2O_3 y son descritos con modelos diferentes a los usados para describir óxidos como SiO_2 , P_4O_6 , P_4O_{10} , As_2O_3 , SO_3 o TeO_3 , en los que predominan los tetraedros TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}, \text{S}, \text{etc.}$) que pueden estar aislados o conectados en forma de polianiones.

Por otro lado, las estructuras de óxidos mixtos de metales y no metales tales como BaSO_4 , Mg_2SiO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_6$ o KClO_3 , que vimos en el Capítulo 4, se han descrito con los modelos tradicionales de poliedros de coordinación aniónicos. A estos compuestos, también llamados oxisales, se les considera idealmente constituidos por cationes Mg^{2+} , Ba^{2+} , Rb^+ o Si^{4+} y por aniones discretos como sulfatos $[\text{SO}_4]^{2-}$, pirofosfatos $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$, tiosulfatos $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$, ciclosilicatos $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, etc.

El hecho común a todos los óxidos binarios o ternarios es que sus estructuras se han descrito a la luz del modelo iónico basado en la relación de radios iónicos. Sin embargo, una vez analizada la incapacidad del modelo iónico para describir muchas de estas estructuras y tras comprobar que podían ser racionalizadas como *aleaciones reales rellenas de oxígeno*, sólo nos queda buscar un modelo que permita describir racionalmente las estructuras de los óxidos de los elementos del Bloque-*p*.

El hecho de que, en la mayoría de estos óxidos, los cationes *T* suelen estar localizados en el centro de tetraedros O_4 , ha sido justificado por el modelo iónico como consecuencia de su pequeño radio iónico: una consecuencia del elevado estado de oxidación formal que se les asignaba. Es importante subrayar que la coordinación tetraédrica se transmite a las oxisales en forma de aniones tetraédricos SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , etc.

Las limitaciones del modelo tradicional se acentúan cuando hay que explicar las diferencias estructurales entre aniones aislados como SO_3^{2-} , ClO_3^- (ambos piramidales) con polianiones como $[\text{PO}_3]^-$ o $[\text{SiO}_3]^{2-}$, ambos en forma

de cadenas extendidas de tetraedros que comparten dos vértices. Recordemos que OKH [1] ya pusieron de manifiesto las contradicciones del modelo con un ejemplo palmario: la coordinación octaédrica del $\text{Si}^{[6]}$ en SiP_2O_7 , a presión ambiente; en contra de la idea de que el $\text{Si}^{[6]}$ solo alcanzaría la coordinación octaédrica a alta presión como ocurre en la stishovita.

Tabla 10.1. Lista de óxidos binarios y algunos ternarios cuyas subredes catiónicas coinciden topológicamente con las estructuras de los elementos de ese grupo, o bien con polianiones de Zintl que presentan la misma conectividad.

SiO₂ (cristobalita) GeO ₂ BPO ₄ AlPO ₄ BeSO ₄ ZnSO ₄ (HT)	Si (tipo diamante) Ge BP AlP BeS ZnS (blenda)	P₄O₆ P ₄ O ₇ P ₄ O ₈ P ₄ O ₉ P ₄ O ₁₀ As ₄ O ₆ Sb ₄ O ₆ Sb ₄ O ₁₀	P ₄ (molécula)
SiO₂ (tridymita) AlPO ₄	Si (tipo lonsdaleita) AlP	P ₂ O ₅	CaSi ₂ (HP) SrSi ₂ (HP) BaGe ₂ ThSi ₂
SiO₂ (cuarzo) GeO ₂ CO ₂ BPO ₄ AlPO ₄ FePO ₄ CaSO ₄ · ½ H ₂ O	CrSi ₂ HfSn ₂ ZnTe (HP)	As ₂ O ₃ (claudetita) As ₂ O ₅	As (arsenolamprita) SrSi ₂
SiO₂ (keatita)	γ-Si/Ge (HP) P ₄ 2 ₁ 2	Sb ₂ O ₅ Sb ₂ O ₄ Bi ₂ O ₄	S (tipo asbestos) Se Te
SiO₂ (stishovita) GeO ₂ SnO ₂ β-PbO ₂	γ-Sn (HP) β-Hg	S ₃ O ₉	molécula S ₃
Melanophlogita (zeolita)	K ₄ Si ₂₃	Se ₄ O ₁₂	molécula S ₄
AlPO ₄ · 2H ₂ O (metavariscita)	CrB ₄ β-BeO	TeO ₃	Te (HP) Po
AlPO ₄ · 2H ₂ O (variscita)	Si (HP) (estructura relacionada)	TeO ₂ HT- paratelerita HP- γ-TeO ₂	molécula S ₂ Relacionado al rutilo Relacionado a la anatasa

Vistas las nuevas contradicciones del modelo iónico, vamos a usar modelos alternativos que describan más racionalmente las estructuras de los óxidos binarios del Bloque-*p*.

Los rasgos característicos de estos óxidos podemos resumirlos en los siguientes puntos:

- i. Los esqueletos catiónicos mantienen la estructura del elemento correspondiente (*X*) o de algún otro elemento de su grupo.
- ii. Si la subestructura catiónica no coincide con la de ningún elemento del Grupo, su esqueleto suele coincidir con algún polianión de Zintl, isoelectrónico con ellos, o en su defecto, forma un esqueleto cuya conectividad también cumple la regla (8-N).
- iii. Los átomos de oxígeno se sitúan siempre próximos al centro de cada enlace *X*-*X* o próximos a las posiciones esperadas para los pares solitarios (LP). En el primer caso, los ángulos $\angle X-O-X = 140-150^\circ$ aunque, ocasionalmente, los átomos de O ocupan el centro del enlace *X*-*X*, dando lugar a grupos lineales *X*-O-*X* ($\angle 180^\circ$).

Los óxidos binarios están recogidos en la Tabla 10.1 junto con las estructuras elementales reconocibles en *sus esqueletos catiónicos*.

10.2. LOS ÓXIDOS DEL GRUPO 14

10.2.1. Cuarzo

Entre los polimorfos de la sílice SiO_2 , el cuarzo ($P3_221$) es la variedad estable en condiciones normales. Su estructura está representada en la Figura 10.1a, también adoptada por GeO_2 , BPO_4 , AlPO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ así como por CO_2 a muy altas presiones. Como ya avanzamos en el Capítulo 8 (Figura 8.9c), el esqueleto de Si en el cuarzo es tipo cinabrio (HgS), una estructura desconocida para el silicio pero encontrada en otros compuestos como CrSi_2 , HfSn_2 (Figura 9.8b) y en la fase HP de ZnTe.

El esqueleto tipo cinabrio, descrito en el Capítulo 9, está tetra-conectado (Figura 10.1b) y los átomos de oxígeno se sitúan cerca del punto medio de los enlaces Si-Si (Figura 10.1a). De esta forma, los átomos de O tratarían de “capturar” los dos electrones que forman los hipotéticos enlaces Si-Si, completando así su octete.

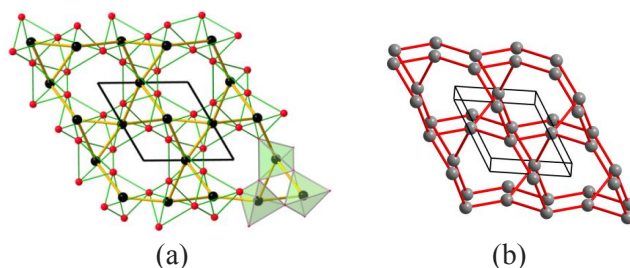


Figura 10.1. (a) Estructura del cuarzo ($P3_221$) vista a lo largo del eje c . Los átomos de Si (negro) centran los tetraedros O_4 (rojo). (b) El esqueleto de Si tras eliminar los átomos de O. El esqueleto (tipo cinabrio o tipo $HfSn_2$) (ver Figura 9.7b) muestra las hélices ternarias alrededor de los ejes 3_2 .

Según esta visión, la tetra-conectividad de los átomos de Si conduce directamente a la coordinación tetraédrica $[SiO_4]$. Es decir, *el $CN=4$ de los grupos $[SiO_4]$ es consecuencia de la tetra-conectividad del esqueleto de Si y no de la relación de radios r_+/r_-* . Este argumento podrá aplicarse a todas las fases de SiO_2 que discutiremos a continuación.

10.2.2. Tridymita y cristobalita

A 870° y 1470° respectivamente, el cuarzo sufre la doble transición: *cuarzo* \rightarrow *tridymita* \rightarrow *cristobalita*. La estructura de la tridymita ($P6_3mc$) está representada en la Figura 10.2a y su esqueleto de Si es tipo-lonsdaleita, representado en la Figura 10.2b. Los átomos de oxígeno se sitúan en el centro de los enlaces Si–Si, capturando los pares de enlace y conectando los tetraedros $[SiO_4]$ mediante grupos lineales Si–O–Si.

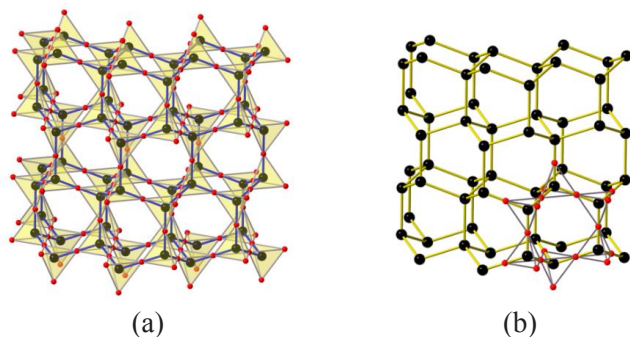


Figura 10.2. (a) Esqueleto tetraédrico de la tridymita mostrando el esqueleto de átomos Si (negro) coordinados por los 4 oxígenos (rojo). Los átomos de O se sitúan en el centro de los enlaces Si–Si. (b) Estructura de la lonsdaleita (tipo wurtzita), idéntica a la de la tridymita.

La cristobalita es dimorfa ($P4_12_12$ y $\bar{I}4_2d$). La subred de Si, al igual que las subredes catiónicas de los compuestos GeO_2 , BPO_4 , AlPO_4 , BeSO_4 y en la fase HT- ZnSO_4 reproducen la estructura de sus respectivos elementos (Si y Ge tipo diamante) o de sus aleaciones (BP, AlP, BeS y ZnS) como se recoge en la Tabla 10.1 La equivalencia entre las estructura de Si y de la cristobalita (SiO_2) está representada en la Figura 10.3 donde los átomos de oxígeno están cerca del punto medio de los enlaces Si–Si, formando un esqueleto de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ con ángulos $\angle \text{Si–O–Si}$ de $\theta \sim 147^\circ$.

Se ha sugerido que la estructura tipo cinabrio podría ser una estructura metaestable de silicio y, de acuerdo con el concepto que relaciona la oxidación con la presión, la formación del cuarzo (SiO_2) estabilizaría una subestructura de Si tipo-cinabrio. Si fuera una fase metaestable del Si, el comportamiento del cuarzo a alta temperatura adquiere todo su sentido. Así, en la doble transición *cuarzo* \rightarrow *tridymita* \rightarrow *cristobalita*, se contrarrestaría el efecto de la presión y SiO_2 recuperaría en la tridymita primero y en la cristobalita después, las subestructuras del Si (tipo diamante) estables a presión ambiente. Recordemos que este fenómeno fue descrito para el par ZnS/ZnSO_4 en el Capítulo 7 (Figura 7.9). Recordemos que las transiciones a alta temperatura en SiO_2 son inversas a las experimentadas bajo presión por ZnSe y HgSe:

ZnSe: Blenda/wurtzita \rightarrow cinabrio \rightarrow NaCl

HgSe: Blenda \rightarrow cinabrio \rightarrow NaCl \rightarrow *Cmcm*

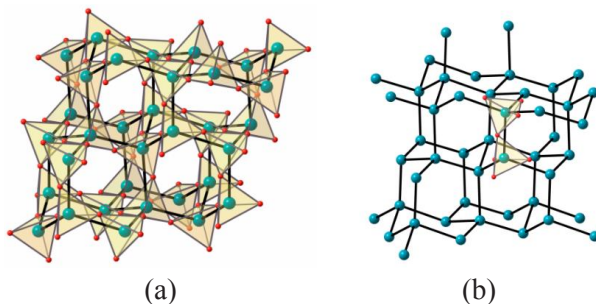


Figura 10.3. (a) Estructura tetragonal de la baja-cristobalita mostrando su esqueleto tipo diamante del Si y los tetraedros SiO_4 . (b) Subred de Si desprovista de los átomos de O.

10.2.3. La estructura de la keatita y melanophlogita

La variedad de SiO_2 conocida como keatita, mantiene la estructura de otro tetrel, la fase densa de Ge ($P4_32_12$). Esta similitud ya fue advertida por Wells [2] y está representada en las Figuras 10.4a y 10.4b. Los átomos de O

se sitúan próximos a los enlaces Si–Si para capturar los pares de enlace (BP), generando la red 3D de tetraedros $[\text{SiO}_4]$. Algunos se han mantenido en la Figura 10.4c.

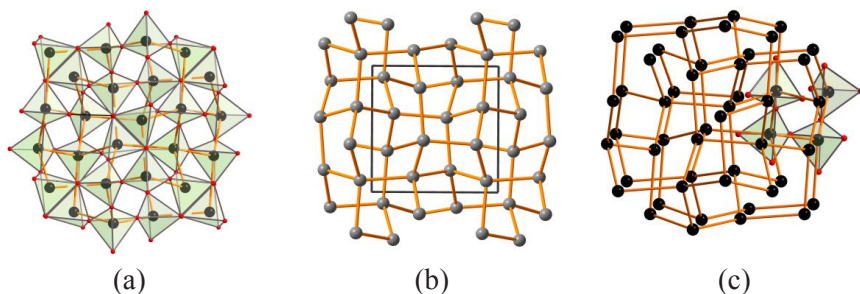


Figura 10.4. (a) La estructura de la keatita (SiO_2) caracterizada por un esqueleto tetraconectado de átomos de Si (negro). Los átomos de O se sitúan próximos a los enlaces Si–Si formando tetraedros conectados por los vértices. (b) Estructura de la fase densa del Ge ($P4_32_12$) idéntica a la red de Si en (a). (c) La misma estructura que en (a) en la que se han mantenido cuatro tetraedros para clarificar el dibujo de (a). Estos tetraedros corresponden a las hélices cuadradas que describimos en la Figura 9.7.

La estructura del mineral melanophlogita ($\text{Si}_{46}\text{O}_{92}$) (Figura 10.5a), es estabilizada por moléculas orgánicas ocluidas en sus grandes cavidades. Su esqueleto de Si es semejante al de la fase de Zintl K_8Si_{46} (Figura 10.5b) y también al del clatrato $\text{Kr}_8(\text{H}_2\text{O})_{46}$, también reconocido por Wells [2]. Un estudio completo sobre estos compuestos, incluidas la ferrierita y la chabazita fueron publicados en [3].

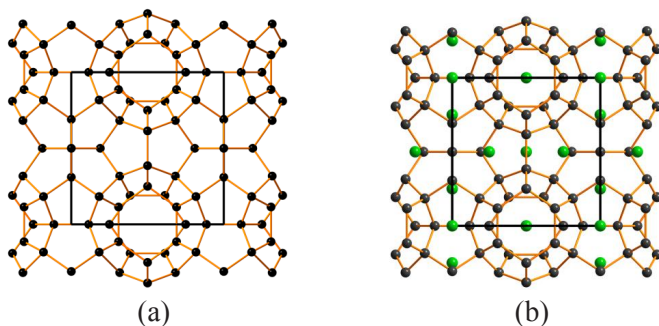


Figura 10.5. (a) Estructura del mineral melanophlogita $\text{Si}_{46}\text{O}_{92}$, zeolita en cuyas cavidades se han encontrado moléculas de hidrocarburos y otros átomos. Los átomos de O se han omitido por claridad. (b) La estructura del clatrato K_8Si_{46} cuya subred de Si coincide con la de la melanophlogita.

10.2.4. La sílice fibrosa

La estructura de la sílice fibrosa está representada en la Figura 10.6a. Su esqueleto de Si es una cadena lineal infinita, una estructura desconocida para el Si pero semejante a la de las moléculas de cumulenos $=C=C=C=C=C=$. Esta estructura de SiO_2 avala el hecho de que los átomos de oxígeno se sitúen cerca de las posiciones de los pares de electrones. Como muestra la Figura 10.6, los dobles enlaces conjugados $=C=C=C=$ ($=O=Si=Si=O$) están formados por $4e^-$ que inducen la localización de dos átomos de O próximos a cada doble enlace $C=C$. Estos 2 átomos de O son las aristas compartidas por la cadena de tetraedros SiO_4 como muestran las Figuras 10.6a y 10.6b.

En un intento de unificar la química molecular y la química del sólido, es interesante comparar la estructura de la sílice fibrosa con la de la molécula C_3O_2 representada en la Figura 10.6c. Esta molécula puede considerarse como un fragmento de un cumuleno saturado en sus extremos con dos átomos de O.

La estructura del SiO_2 fibroso es también comparable a la subred $[BeO_2]$ en Na_2BeO_2 . Si lo formulamos como $[Na^+]_2[BeO_2]^{2-}$, el anión $[BeO_2]^{2-}$ es isoelectrónico con la molécula de CO_2 y, sorprendentemente, su estructura puede interpretarse como un pseudo-tetrámero $[CO_2]_4$ representado en la Figura 10.6d. Como veremos en el Capítulo 13, de acuerdo con el concepto de Zintl-Klemm se puede establecer la equivalencia $[Be]^{2-} \equiv \Psi-C$.

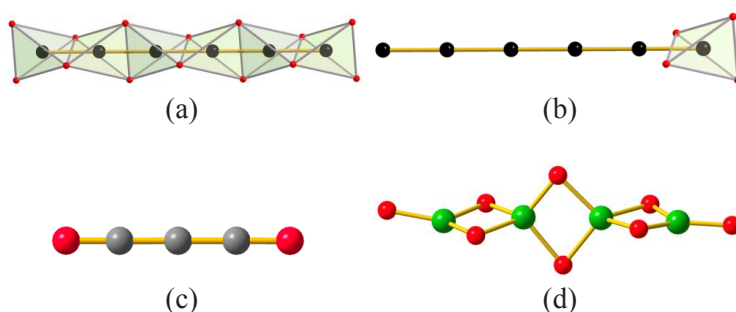


Figura 10.6. (a) Estructura del SiO_2 fibroso cuyo esqueleto de Si es una cadena lineal de átomos unidos por dobles enlaces como en las poliolefinas (cumulenos). Los átomos de O forman tetraedros que comparten aristas. (b) La cadena del silicocumuleno $=Si=Si=Si=Si=$ desprovista de los átomos de O. Un único tetraedro se ha mantenido a la derecha. (c) Estructura de C_3O_2 similar a un cumuleno saturado por dos oxígenos terminales. (d) Estructura del anión $[Be_4O_8]^{8-}$ en $Na_8[Be_4O_8]$, equivalente a $[\Psi-CO_2]_4$, análogo carbonado del SiO_2 fibroso.

La explicación que podemos ofrecer de las estructuras descritas *está basada en la existencia previa de estructuras de Si, formadas ya sea por enlaces simples o por enlaces dobles, respectivamente*. En otras palabras: Bajo la estructura de los óxidos subyace la estructura de los “cationes” y la estructura del cumuleno en la sílice fibrosa cumple las reglas de valencia al igual que el diamante en la cristobalita. Las estructuras de la Figura 10.6 ofrecen uno de los primeros ejemplos de conexión entre la química molecular y la química del estado sólido: Un tema recurrente a lo largo de este libro.

10.3. ESTRUCTURAS DERIVADAS DE METALES DEL GRUPO 4 (rutilo y δ -Ti₂O)

Este es el momento de discutir dos estructuras de óxidos compactos cuyas subredes catiónicas reproducen estructuras metálicas. El interés radica en que los metales son de los Grupos 4 y 14, ambos con 4 electrones de valencia.

La primera es la estructura tipo-rutilo de SiO₂ (stishovita), también formada por GeO₂, SnO₂ y por TiO₂ (ver Tabla 10.1). La subestructura catiónica del rutilo es del tipo γ -Sn, aunque también coincide con la estructura β -Hg [1]. Las estructuras de γ -Sn y de la stishovita (SiO₂) están representadas en las Figuras 10.7a y 10.7b, respectivamente. En la stishovita, un elemento ligero (Si) estabiliza, bajo presión, la estructura del elemento más pesado γ -Sn. Sin embargo, en la argutita (GeO₂), la estructura rutilo [4] se estabiliza por la simple oxidación. Puesto que γ -Sn es una fase HP, parece que en la stishovita, ambos, oxidación y presión, son necesarios para que el Si adopte la estructura del γ -Sn.

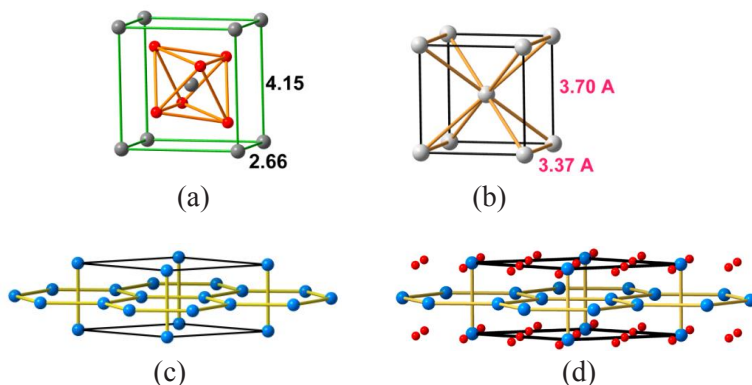


Figura 10.7. (a) Estructura tetragonal ($I4/mmm$) de la fase HP γ -Sn. (b) La misma estructura formada por el Si en la stishovita (HP-SiO₂). (c) Fase HP ω -Ti que pervive en δ -Ti₂O representado en (d).

La segunda estructura corresponde a la fase δ -Ti₂O, un subóxido que reproduce la estructura HP de ω -Ti como muestran las Figuras 10.7c y 10.7d. La similitud entre las estructuras del metal y del óxido ya fue advertida en el título de su publicación por Andersson [5]. En Ti₂O los átomos de O están desordenados (Figura 10.7d), sobre cuyo origen discutiremos más adelante. Ambas estructuras son hexagonales (*P6/mmm*) con constantes de celdilla muy similares: $a = 4.99 \text{ \AA}$, $c = 2.87 \text{ \AA}$ en δ -Ti₂O y $a = 4.63 \text{ \AA}$, $c = 2.81 \text{ \AA}$ en ω -Ti.

10.3.1. Localización de los átomos de O

Probablemente, uno de los aspectos más importante, común a todas estas estructuras, sea la localización de los átomos de oxígeno. Como hemos discutido, las estructuras elementales del Grupo 14 (excepto en γ -Sn), satisfacen las reglas del VB con los átomos unidos por enlaces dirigidos de (2c, 2e). Cuando el elemento se oxida, los átomos de O siempre están próximos al punto medio de esos enlaces, fijando el par de enlace al tiempo que ellos completan su octete. Los enlaces T–T se debilitan sin que por ello se destruya el esqueleto elemental. De esa manera, los óxidos mantienen la estructura elemental, induciendo, al mismo tiempo, la coordinación tetraédrica [TO₄], que ya no puede atribuirse a su “radio iónico”.

10.4. ÓXIDOS DEL GRUPO 15

10.4.1. Los óxidos de P

Vimos en el Capítulo 9, que el P existe como moléculas discretas y como esqueletos bi- y tridimensionales. Las estructuras cristalinas, junto a sus óxidos, están recogidos en la Tabla 10.1. Los óxidos P₄O₆, P₄O₇, P₄O₈, P₄O₉, P₄O₁₀, As₄O₆, Sb₄O₆ y Sb₄O₁₀ forman estructuras moleculares derivadas de las respectivas moléculas P₄, As₄ y Sb₄, (ver Figura 10.8), similitud que ya fue advertida en [2, 6] aunque sin extraer ninguna conclusión.

Puesto que en estos óxidos, los átomos de O se fijan a los enlaces P–P y a los pares de Lewis (LP), los átomos de P, también alcanzan en los óxidos superiores la coordinación tetraédrica PO₄. Los óxidos de la Figura 10.8 brindan una oportunidad inigualable de observar una secuencia de instantáneas que van desde el elemento P₄ hasta el compuesto más oxidado (P₄O₁₀), añadiendo en cada paso un átomo de oxígeno.

Este fenómeno no podíamos verlo en los óxidos de los tetreles pues todos sus electrones forman parte de enlaces covalentes. Consecuentemente, en los óxidos TO₂ (T = C, Si, Ge, Sn) todos los átomos de O se localizan cerca de

los pares de enlaces (**BP**) sin que se conozca ningún subóxido de esos elementos. Por el contrario, en los pentaes, la coexistencia de pares de enlace (**BP**) y pares libres (**LP**) permite una variación continua de su estado de oxidación desde 3 en P_4O_6 hasta 5 en P_4O_{10} . En esta secuencia, *el concepto clásico de valencia 3 o 5 queda desdibujado y sin sentido.*

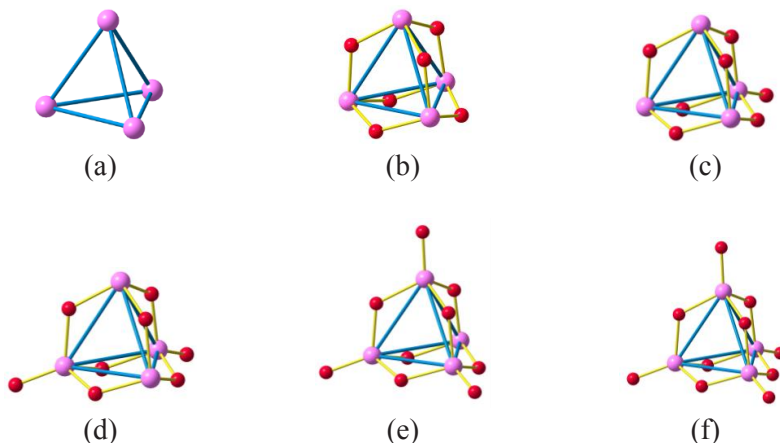


Figura 10.8. (a) Molécula de P_4 y las de sus óxidos derivados: (b) P_4O_6 , (c) P_4O_7 , (d) P_4O_8 , (e) P_4O_9 y (f) P_4O_{10} . Todas ellas preservan la estructura de P_4 . P: violeta, O: rojo.

Observando atentamente la Figura 10.8b, vemos que los átomos de O próximos a los enlaces P–P están más alejados de la línea de enlace que en los óxidos de Si. Este hecho concuerda con la vieja idea de que en moléculas tan tensionadas como la de P_4 , con $\angle P-P-P$ de 60° , la densidad electrónica en los enlaces P–P estaría arqueada (enlace tipo banana) para minimizar la repulsión con enlaces adyacentes. Un análisis cuantitativo de esos enlaces en moléculas de P_4 [7], ha revelado que los *puntos críticos de los enlaces* P–P están fuera de la línea que une los átomos (véase Figura 15.15), lo cual concuerda con el mayor alejamiento de los átomos de O de la línea de los enlaces. Los ángulos P–O–P son menores ($\theta \sim 123^\circ$) que, por ejemplo, en los silicatos ($\theta = 147-150^\circ$).

P_4O_{10} posee una segunda fase denominada $o-P_4O_{10}$ ($Fdd2$). Los tetraedros $[PO_4]$ forman una red tridimensional cuyo esqueleto de P (tri-conectado) es una distorsión de la subestructura de Si (Ψ -P) en la variedad alta presión de $SrSi_2$, una fase de Zintl isoestructural con $BaGe_2$ y $ThSi_2$. La semejanza es evidente al comparar las Figuras 10.9a y 10.9b. El esqueleto de P de $o-P_4O_{10}$ no existe entre los pentaes pero coincide, sin embargo, con el esqueleto Ψ -P de un polianión de Zintl (Figura 10.9b).

Una vista lateral de la estructura, representada en la Figura 10.9c, muestra cómo la red de P forma hélices hexagonales similares a las de HP-SrSi_2 , representada en la Figura 10.9d. La distorsión de la estructura $o\text{-P}_4\text{O}_{10}$ induce la formación de hélices trigonales de tetraedros $[\text{PO}_4]$, similares a las del cuarzo, observables en la proyección sobre en el plano (110).

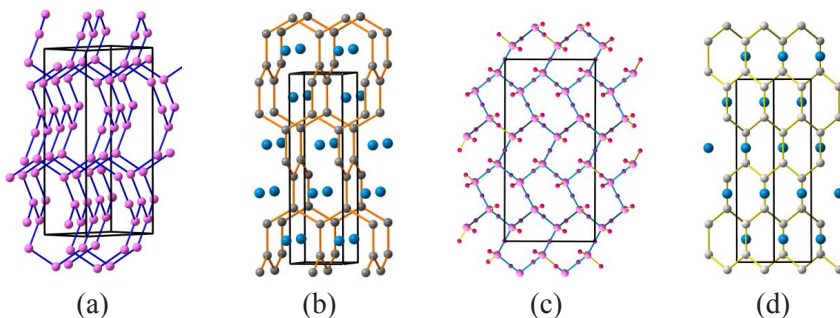


Figura 10.9. (a) Esqueleto tri-conectado de P en la fase $o\text{-P}_4\text{O}_{10}$ ($Fdd2$) que es una distorsión de la red de Si ($\Psi\text{-P}$) en la fase de Zintl SrSi_2 (a alta presión), representada en (b). Sr: azul; Si: gris. (c) Vista lateral de la estructura de $o\text{-P}_4\text{O}_{10}$, que muestra las hélices hexagonales. (d) Vista lateral de la estructura de SrSi_2 donde se proyectan las hélices hexagonales análogas a las de P_4O_{10} en (c).

La síntesis de subóxidos de P, de fórmula P_4O_x ($x < 6$) ha sido también publicada [8]. Los compuestos eran muy reactivos, manejables sólo a muy bajas temperaturas y sólo cristalizables en presencia de fuertes ácidos de Lewis.

10.4.2. Los óxidos de As

As_2O_3 es trimorfo mientras que de As_2O_5 solo se conoce una fase. Una de las fases de As_2O_3 (arsenolita), consiste en moléculas de As_4O_6 , isoestructurales con P_4O_6 (Figura 10.8b). Las estructuras de las otras dos fases, claudetita-I y -II [9], derivan de otras fases elementales como muestran las Figuras 10.10b y 10.10d.

El esqueleto de As en la claudetita-I ($P2_1/c$) (Figura 10.10a) es una distorsión de las capas del As elemental (Figura 10.10b). Por el contrario, en la claudetita-II, el esqueleto de As es una ligera distorsión de la arsenolamprita, la fase de As isoestructural con el P negro como puede verse en las Figuras 10.10c y 10.10d.

En ambos óxidos, los átomos de As están tri-conectados, con 3 átomos de O fijados a los enlaces As-As produciendo una coordinación piramidal. El cuarto vértice lo ocupa un par de Lewis (LP) (Figura 10.10a).

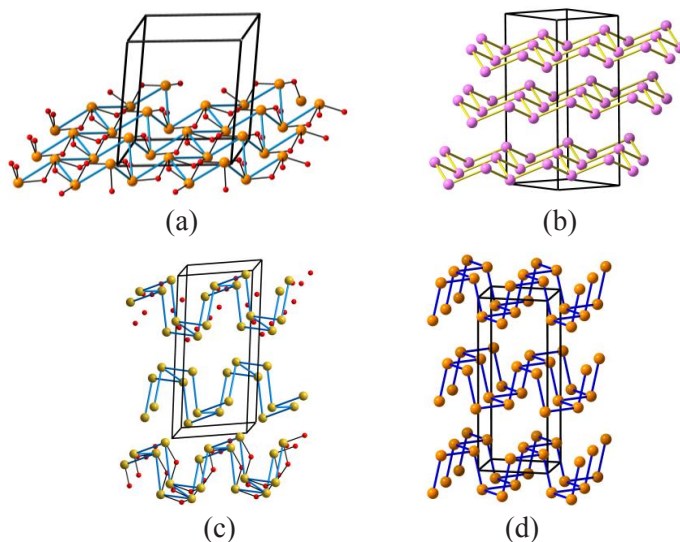


Figura 10.10. (a) Capa aislada de la fase monoclinica ($P2_1/c$) de la claudetita-I As_2O_3 . Los átomos de As (ocres) muestran una fuerte distorsión de las capas de As elemental representadas en (b). (c) Estructura laminar del mineral claudetita-II (As_2O_3). En la capa inferior se han representado los enlaces As-O para mostrar la coordinación 3. La cuarta posición del tetraedro la ocupan los pares solitarios. (d) Estructura tri-conectada del mineral arsenolamprita (otra variedad del As elemental), que se mantiene en la estructura de la claudetita-II.

10.4.3. La estructura de As_2O_5

As_2O_5 fue sintetizado a baja temperatura y bajo presión positiva de oxígeno [10]. El cristal es ortorrómbico ($P2_12_12_1$) y su estructura está representada en la Figura 10.11a. Los átomos de As están divididos en dos familias cristalográficamente independientes. Los átomos de As(1) poseen coordinación octaédrica ($As^{[6]}$) mientras que los de As(2) forman tetraedros [AsO_4] ($As^{[4]}$). Este compuesto representa un nuevo ejemplo de cómo coexisten dos CN para una misma especie atómica (As). Ambos poliedros se han dibujado en la Figura 10.11a. A alta temperatura, la estructura sufre una transición de desplazamiento que conserva el esqueleto de As. Está formado por hélices cuadradas que, cuando se interconectan, originan ciclos helicoidales octogonales como puede observarse en la Figura 10.11a.

Este esqueleto de As se asemeja al del polianión de Si (Ψ -P) de la fase de Zintl $SrSi_2$, descrita en la Figura 9.11. Sin embargo, el esqueleto de As difiere del de $SrSi_2$ en que en As_2O_5 , las hélices cuadradas muestran una distorsión rómbica que hace que la conectividad 3 aumente hasta 4, e incluso hasta 6, al considerar otros vecinos dentro de la propia hélice.

Jansen [10] sugirió que una estructura octaédrica con estequiometría M_2O_5 sólo podría existir mediante aristas compartidas. Sin embargo, en As_2O_5 , octaedros y tetraedros en proporción 1:1 coexisten compartiendo sólo vértices (véase Figura 10.11a). La propia distribución de octaedros y tetraedros permite una descripción alternativa de la estructura. Esta descripción se hace patente en la Figura 10.11b que muestra la existencia de grupos estructurales del tipo ReO_3 (octaedros) mutuamente perpendiculares, que se conectan por medio de tetraedros $[AsO_4]$ como los existentes en la fase tipo cuarzo de GeO_2 . Nos hemos referido a GeO_2 porque estos hechos serían consistentes con que la estructura de As_2O_5 se reformulara como $(AsO_{6/2})(AsO_{4/2})$, como puede deducirse de los diagramas de las Figuras 10.11b y 10.11c.

En lugar de usar ReO_3 como referencia, quizás fuera más apropiado el considerar la estructura de As_2O_5 como formada por fragmentos de la estructura octaédrica de TeO_3 (Figura 10.25) unidos por tetraedros de la estructura de GeO_2 (tipo cuarzo). Esta interpretación sería consistente con una dismutación de los átomos de As, según la cual, $2 As \rightarrow As^- (\Psi-Se) + As^+ (\Psi-Ge)$.

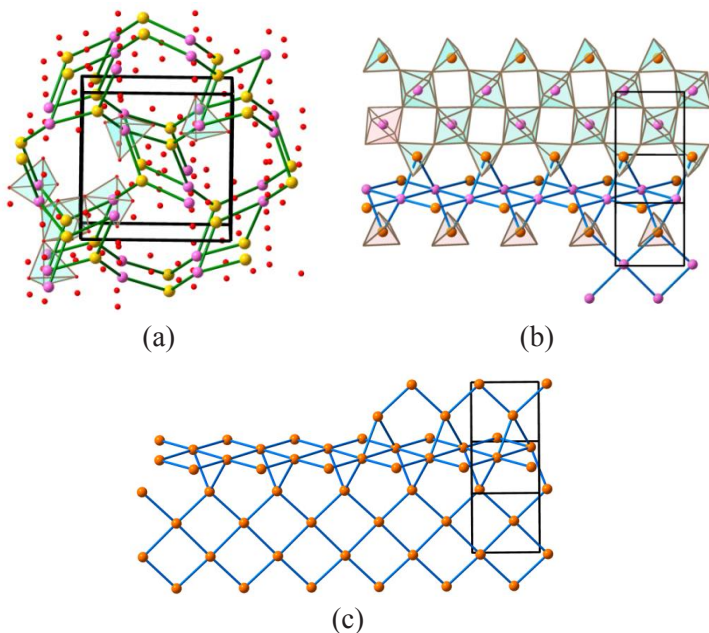


Figura 10.11. (a) Perspectiva de la estructura $P2_12_12_1$ de As_2O_5 , en la cual los átomos de As forman hélices cuadradas distorsionadas. As(1): púrpura, As(2): ocre, O: rojo. (b) Descripción alternativa de la estructura en forma de fragmentos de redes planas 4^4 , mutuamente perpendiculares de átomos de As(1), conectados por medio de una hilera de átomos de As(2). (c) El mismo esqueleto que en (b) desprovisto de los átomos de O.

En la Figura 10.11b hemos representado la estructura de As_2O_5 en una posición en la que pueden verse los fragmentos de octaedros AsO_6 (As en color púrpura) unidos por los tetraedros AsO_4 (As en color ocre). El esqueleto de As desprovisto de átomos de O se ha dibujado en la Figura 10.11c y está compuesto por dos bloques: En uno, los átomos de As forman fragmentos de redes planas 4^4 mutuamente perpendiculares. Redes planas 4^4 también existen en la fase HP del Sb. Estas capas octaédricas, se conectan a través de tetraedros AsO_4 . Por ello, As_2O_5 podría reformularse como $[\text{AsO}_3][\text{AsO}_2]$, donde la parte $[\text{AsO}_3]$ simula bloques tipo- TeO_3 y la parte $[\text{AsO}_2]$ forma tetraedros como los existentes en la estructura tipo cuarzo de GeO_2 . Esta interpretación se justificará en la sección 10.4.5 (Figura 10.13) tras describir la estructura de SbO_2 .

10.4.4. Los óxidos de Sb

Los óxidos de Sb conocidos son Sb_2O_3 , SbO_2 y Sb_2O_5 . De Sb_2O_3 se ha aislado una fase cúbica ($Fd\bar{3}m$) formada por moléculas tetraédricas que preservan el esqueletos de las moléculas de Sb_4 , semejantes a las de P_4O_6 de la Figura 10.8b. Una segunda fase ortorrómbica ($Pccn$) será descrita a continuación. La tercera fase $\gamma\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ($P2_12_12_1$) ha sido obtenida a altas presiones y su estructura fue resuelta a partir de datos de DRX en polvo [11]. Su esqueleto adopta una estructura fcc distorsionada.

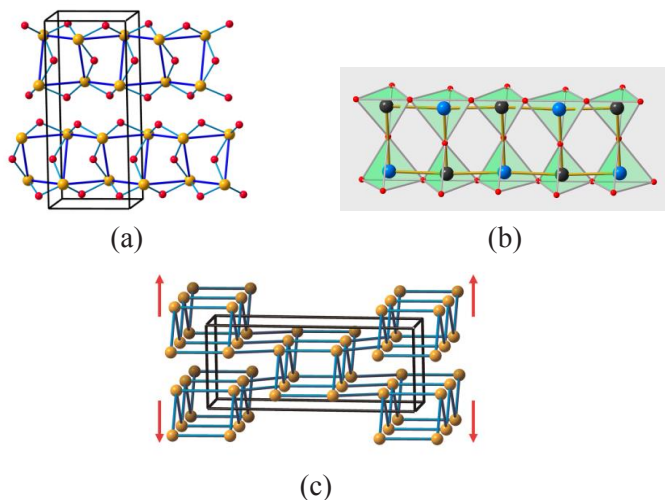


Figura 10.12. (a) Estructura de Sb_2O_3 ($Pccn$) mostrando las escalas de Sb. Los átomos de Sb están triconectados y los átomos de O situados cerca de los enlaces Sb–Sb. (b) Estructura del polianión $[\text{AlSiO}_5]^{3-} \equiv \Psi\text{-P}_2\text{O}_5$ en la silimanita que también forma una estructura tipo escala constituida por tetraedros SiO_4 (AlO_4). Al: azul, Si: gris; O: rojo. (c) Esqueleto de los átomos de Sb en Sb_2O_3 en el que también existen escalas plegadas tipo acordeón.

La fase (*Pccn*) de Sb_4O_6 es uno de los pocos ejemplos de óxidos binarios del Bloque-*p* que aparenta no guardar ninguna relación estructural con los penteles ni con fases de Zintl relacionadas. Sin embargo, su esqueleto de Sb, formado por escalas distorsionadas, mantiene la tri-conectividad de los penteles y los átomos de O se sitúan próximos al punto medio de cada enlace Sb-Sb (Figura 10.12a).

Estas escalas tri-conectadas de átomos de Sb son similares a las que forman el esqueleto de Al en la fase de Zintl SrAl_2 (Figura 9.10a) y fueron consideradas como una estructura plausible para los penteles. Las escalas de la Figura 10.12a se asemejan también a la estructura del anión $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$ de la silimanita $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$, que está representado en la Figura 10.12b y que veremos de nuevo en el Capítulo 13.

Las similitudes pueden extenderse a la estructura *C2/c* de Sb_2O_5 cuyo esqueleto de Sb está representado en la Figura 10.12c. Si en este esqueleto separáramos las *escalas tipo acordeón* en el sentido marcado por las flechas rojas, formaríamos el esqueleto de Al en SrAl_2 (Figura 9.10a). Dicho de otra forma, la eliminación virtual de los átomos de Sr en la Figura 9.10a, haría que los fragmentos rectangulares se aproximaran hasta formar la red de Sb de la Figura 10.12c.

Esta subestructura de Sb en Sb_2O_5 está tetra-conectada, en lugar de mostrar la tri-conectividad de los penteles. Sin embargo, recordemos que, al descender del N al Bi, las estructuras *tienden a aproximarse* cada vez más a la red cúbica simple del Bi, como ocurre en la Figura 10.12c. Si dibujáramos distancias Sb-Sb más largas formaríamos cubos distorsionados como en la estructura de Sb de la Figura 8.16d.

10.4.5. La estructura de SbO_2

SbO_2 es dimorfo, una fase es ortorrómbica (*Pna2₁*) y la otra monoclinica (*C2/c*). Ambas están relacionadas pues la fase *C2/c* es una distorsión de la fase ortorrómbica que describiremos a continuación. El esqueleto de Sb aparece como una red cubica simple muy distorsionada (Figura 10.13a) que se asemeja a la estructura HP del Sb que describimos en el Capítulo 8 (Figura 8.16d). En SbO_2 , la coordinación de los átomos de Sb por los átomos de O no es uniforme. Por ello, la estructura será descrita dividiéndola en capas perpendiculares al eje *c*.

Una de las capas está formada por redes planas 4^4 , casi regulares, de átomos de Sb(1) que están coordinados octaédricamente por 4 O(1) + 2 O(2). Una de estas capas con estequiometría SbO_2 se ha representado en la Figura

10.13b y pueden verse como la mitad de la celdilla de una perovskita distorsionada (tipo FeGdO_3), cuyas posiciones A estén vacantes. La estructura de CaSnO_3 , se ha representado en proyección en la Figura 10.13d, como referencia para la capa de SbO_2 . Nótese que si elimináramos los átomos de Ca (azules), obtendríamos la capa octaédrica de la Figura 10.13b.

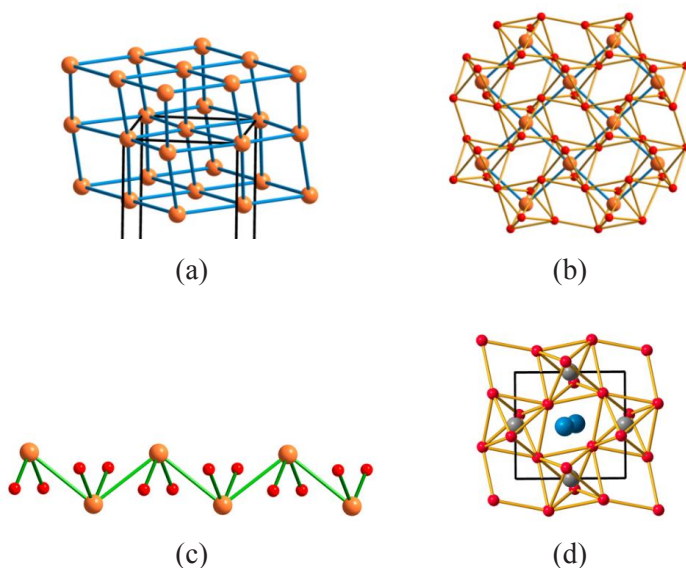


Figura 10.13. (a) Subestructura de Sb en SbO_2 que reproduce la estructura elemental del Sb a alta presión. La estructura de SbO_2 consta de capas 4^4 de Sb coordinadas octaédricamente como la representada en (b). Estas capas alternan con otras capas en las que se puede reconocer cadenas de SbO_2 con los átomos de Sb en forma de cadenas en zigzag del tipo Se o Te, como la representada en (c). La estructura en capas de octaedros, también de composición SbO_2 , es semejante a las de la perovskita CaSnO_3 representada en (d). Sb: ocre, O: rojo, Ca: azul, Sn: gris.

Esas capas, alternan con otras de cuadratura irregular que pueden describirse mejor como cadenas en zigzag con ángulos Sb–Sb–Sb de 105.7° . Estas capas irregulares están formadas por los átomos de Sb(2) y una de esas cadenas en está representada en la Figura 10.13c. Compárese con las cadenas de SeO_2 de la Figura 10.18a. Los átomos de O(2) se coordinan a Sb(2) pero también son compartidos por los octaedros de Sb(1).

Tras esta descripción cabe preguntarse si la estructura no se describiría mejor como formada por cadenas de Ψ -Te (bi-conectados) que sirven de puente entre dos capas octaédricas (redes planas 4^4) de Ψ -Sn (tetra-conectados). Ambas subestructuras se justificarían por una dismutación de los átomos de

Sb. Los átomos de Sb(1) donarían un electrón a los de Sb(2) convirtiéndose respectivamente en Ψ -Sn(1) (tetra-conectados) y en Ψ -Te(2) (bi-conectados), según la regla (8-N).

La existencia de cationes y aniones de la misma especie dentro del mismo cristal, discutida en el Capítulo 3, se utilizó con éxito para dar cuenta de las estructuras de aluminatos y silicatos [12, 13]. Así, el óxido SbO_2 se podría reformular como Ψ -[Sn(1)O(1)₂(O2)][Te(2)O(2)] \equiv Ψ -Te₂O₄ = TeO₂ que justificaría por qué, en las capas de Sb(1)O₆ (Ψ -SnO₆) (Figura 10.13b), el giro de los octaedros sea similar al de los octaedros de [SnO₆] en la perovskita CaSnO₃ [14] (Figura 10.13d). ¡Además, las cadenas de la subestructura Sb(2)O₂ son similares a las cadenas del óxido análogo BiO₂!

10.4.6. La estructura de V₂O₅. Su relación con las estructuras del C-tetragonal, β -BeO y la subred [AIP] en la metavariscita AlPO₄·2H₂O

La última estructura de esta sección corresponde al óxido V₂O₅. Aunque convencionalmente el vanadio no es un elemento del Grupo 15, hay que recordar que los elementos del Grupo 5 (V, Nb y Ta) tienen un comportamiento químico semejante a los del Grupo 15 de acuerdo con la denominada regla (N+10). Esta idea fue inferida durante la elaboración de la Tabla Periódica y ha sido desarrollada suficientemente en numerosos textos.

En lo que a nosotros nos concierne, hemos de añadir, que las similitudes no son sólo químicas sino también estructurales. Recordemos la similitud del rutilo TiO₂ (Grupo 4) con SiO₂, GeO₂, etc. (Grupo 14) y también la estructura diamantoide del Ti en TiO₂ (anatasa) así como en SiO₂ (cristobalita). De estos ejemplos, cabría esperar que, en V₂O₅, los átomos de V se comportaran como penteles tri-conectados.

La estructura de V₂O₅ y el esqueleto de V se han representado en las Figuras 10.14a y 10.14c. El esqueleto de V está formado por capas bidimensionales infinitas. Las capas están alabeadas y formadas por hexágonos similares a las capas tipo As. Sin embargo, se diferencian de ellas en que en el As tienen conformación de *silla* mientras que en V₂O₅ las capas de V tienen conformación de *bote* (véanse las Figuras 10.14b y 10.14d). Este hecho es importante porque esas capas son fragmentos de estructuras ya descritas en el Capítulo 8, como por ejemplo, el diamante hexagonal (lonsdaleita), el C-tetragonal, β -BeO o la subred [AIP] en la metavariscita AlPO₄·2H₂O (Figuras 8.2 y 8.4).

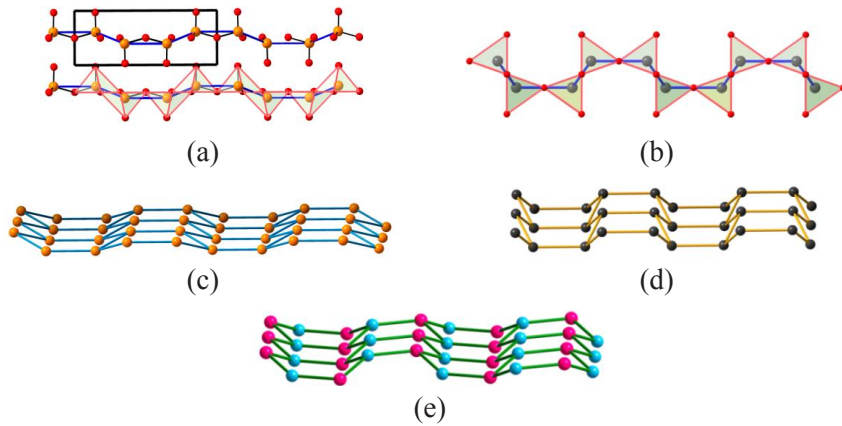


Figura 10.14. (a) Proyección de la estructura de V_2O_5 que muestra las capas alabeadas. Una de ellas se ha representado con los tetraedros VO_4 conectados por vértices. (b) Un fragmento de la estructura de la tridymita (SiO_2) topológicamente equivalente al de V_2O_5 . (c) Esqueleto de átomos de V en V_2O_5 que muestra los hexágonos en forma de bote, similares a los de la tridymita, representados en (d). (e) Un fragmento equivalente del esqueleto AIP en la metavariscita $AlPO_4 \cdot 2H_2O$.

Una de esas capas aislada de la metavariscita se ha representado en la Figura 10.14e. Puesto que la tridymita (SiO_2) conserva el esqueleto de la lonsdaleita (diamante hexagonal), podemos decir que la estructura de V_2O_5 puede derivarse idealmente de la de la tridymita, como muestran las Figuras 10.14c y 10.14d.

Por último, hay que hacer mención de otra capa tri-conectada que también puede derivar de las redes tetra-conectadas [AIP] de la metavariscita o de β -BeO: Se trata de las capas alabeadas 4.8^2 de las Figuras 10.15a y 10.15b. Estas redes no se han encontrado en elementos del Grupo 15 (penteles), pero sí como polianiones de Zintl, en La_3In_4Ge [15] y en La_3Ga_4Cl [16], representados en las Figuras 10.15c y 10.15d.

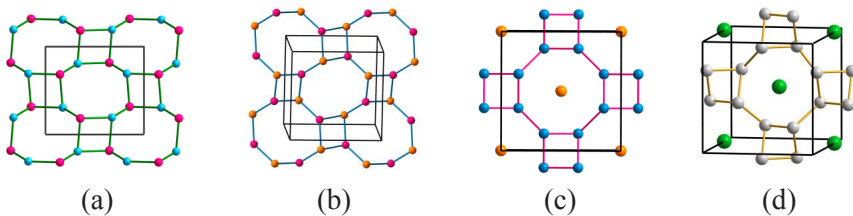


Figura 10.15.- Capas alabeada 4.8^2 tri-conectadas propias de penteles. (a) Capa separada del esqueleto AIP de la metavariscita $AlPO_4 \cdot 2H_2O$. (b) La misma capa separada de la variscita. (c) Capa de átomos de Ga (Ψ -As) en la fase Zintl La_3Ga_4Cl . (d) La misma capa de átomos de In (Ψ -Sb) en la fase de Zintl La_3In_4Ge . P: púrpura, Al: azul-ocre, La: ocre; Ga: azul, La: verde, In: gris.

Se ha especulado con que en fases de Zintl como $\text{La}_3\text{Ga}_4\text{Cl}$ [16] la transferencia electrónica no fuera tan simple como predice el ZKC. Sin embargo, Zheng *et al.*, han confirmado que, en $\text{La}_3\text{Ga}_4\text{Cl}$, la estructura está gobernada por la transferencia de electrones del La al Ga [16]. Por tanto, el compuesto podría formularse como $(\text{La}^{3+})_3(\text{Ga}^{2-})_4\text{Cl}$, justificando así la conformación de las redes tri-conectadas alabeadas 4.8^2 de los átomos de $\text{Ga}^{2-} \equiv \Psi\text{-As}$. Cálculos de la ELF también confirman la concentración de carga en los átomos de Ga a modo de LP apicales como en las capas de As. Las capas alabeadas de In y Ga, (Figuras 10.15c y 10.15d), también están relacionadas con las redes planas de $[\text{B}_2\text{C}_2]^{2-} \equiv \Psi\text{-C}$, en CaB_2C_2 (ver Figura 8.4c).

10.5. 10.5 ÓXIDOS DEL GRUPO 16

10.5.1. El azufre y sus óxidos

Los óxidos de los sexteles mantienen la misma tendencia. La estructura de SO_3 , representado en la Figura 10.16a, está formada por cadenas infinitas en zigzag de tetraedros $[\text{SO}_4]$ que comparten dos vértices con tetraedros contiguos. Los átomos de S adoptan una conformación plana similar, aunque no igual, a la del azufre fibroso (ver Figura 10.16b) o a la del HP-S.

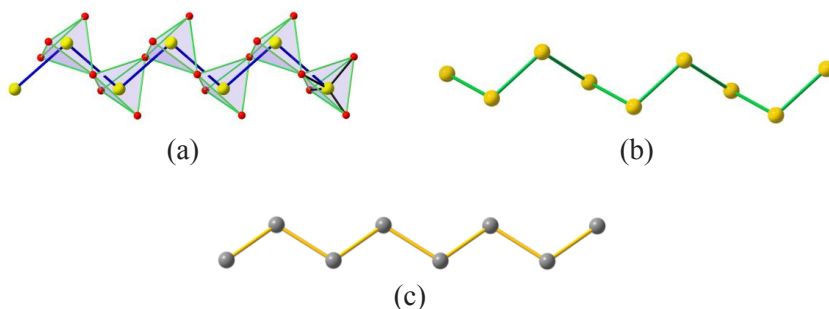


Figura 10.16. (a) Fragmento de una cadena plana en *zigzag* de SO_3 formada por tetraedros $[\text{SO}_4]$ que comparten 2 vértices. (b) Representación vertical de una hélice triangular de S fibroso. (c) Fragmento bi-conectado derivado de las estructuras tipo diamante del Si, Ge y Sn, plausible en las estructuras del grupo 16 y observado como polianiones de Zintl ($\Psi\text{-Se}$) o ($\Psi\text{-Te}$) en BaGe o BaSn , respectivamente.

En el Capítulo 9 vimos que la hélice trigonal estaba implícita en el esqueleto de Si en el cuarzo y que las *cadena en zigzag* también podían segregarse de la estructura del silicio (ver Figuras 9.1e y 10.13c). Hélices similares también existen en las estructuras del S y del Se elemental (véanse Figuras 9.8d y 9.8e). Sin embargo, las cadenas planas de la Figura 10.16c no se conocen para los elementos de este Grupo, aunque aparecen como polianiones de

Zintl Ψ -S, -Se, -Te en BaSi, BaGe y BaSn, respectivamente, tal como muestran la Figura 5.7 (Capítulo 5) y la Figura 9.1e.

SO_3 forma también ciclos S_3O_9 y S_4O_{12} representados en la Figura 10.17 y que pueden considerarse como moléculas *oxidadas* de S_3 y S_4 , respectivamente. Como en todos los óxidos descritos, los átomos de O situados junto a los puntos medios de los enlaces y a los dos LP de cada átomo de S, generan una coordinación tetraédrica $[\text{SO}_4]$.

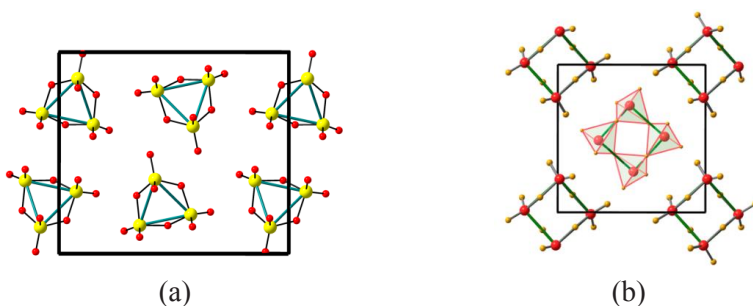


Figura 10.17. (a) Celdilla unidad del óxido SO_3 formado por moléculas S_3O_9 . (b) Celdilla del óxido molecular S_4O_{12} . La molécula central muestra los tetraedros $[\text{SO}_4]$. S: rojo; O: amarillo.

10.5.2. Los óxidos de selenio

Se conocen los óxidos SeO_2 , Se_2O_5 y SeO_3 . El óxido SeO_2 consta de cadenas planas infinitas similares a las formadas por SO_3 (Figura 10.18a). Ambas cadenas difieren sin embargo en el número de coordinación de los átomos X . En SO_3 (Figura 10.16a) los átomos de S están tetra-coordinados mientras que en SeO_2 , los átomos de Se están tri-coordinados en geometría piramidal. El cuarto vértice lo ocuparía un par libre (**LP**).

Se_2O_5 es un óxido de valencia mixta en el que alternan átomos de Se (IV) y Se (VI), con $\text{CN} = 3$ (piramidal) y $\text{CN} = 4$ (tetraédrica), respectivamente. El esqueleto de átomos de Se tiene la forma de cadena ondulada de átomos bi-conectados. En el diagrama de la Figura 10.18b, los átomos de Se se han unido con líneas azules para resaltar su forma de onda cuadrada que se asemeja al segregado en la descomposición ideal de la estructura del P negro (Figuras 9.3a y 9.3b). Estos hechos prueban una vez más que un patrón contenido en una estructura superior es *filtrado* a las más simples. En SeO_2 (Figura 10.18a) la cadena plana es filtrada desde $\text{Ge} \rightarrow \text{As} \rightarrow \text{Se}$, mientras que en Se_2O_5 la cadena ondulada proviene de $\text{Ge} \rightarrow \text{Arsenolamprita} \rightarrow \text{Se}$.

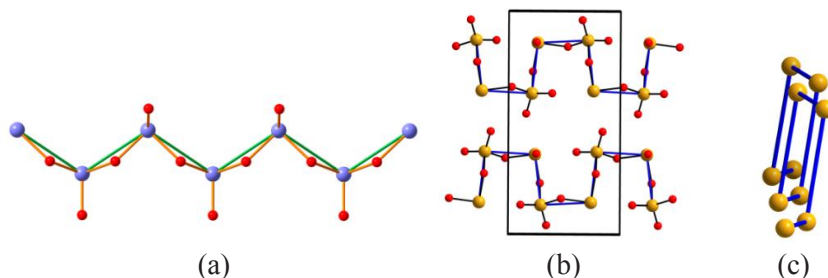


Figura 10.18. (a) Cadena infinita de SeO_2 con cadenas planas de Se, como las formadas por SO_3 en las Figuras 10.16a y 10.16b. Se: azul; O: rojo. (b) Estructura de Se_2O_5 formada por cadenas infinitas onduladas. Los átomos de Se alternan como tri- y tetra-coordinados por los átomos de O. (c) Vista lateral de las cadenas de Se para mostrar que las cadenas son hélices, características de los sexteles (Grupo 16).

La Figura 10.18b, muestra que los átomos de O se sitúan, como en todos los óxidos, cerca de los enlaces Se–Se y también de los LP, originando tetraedros $[\text{SeO}_4]$ que comparten un vértice con los grupos piramidales $[\text{SeO}_3]$. En estos últimos, una de las posiciones está vacante, generando así la estequiometría Se_2O_5 .

Por su parte, la cadena ondulada de átomos de Se no es plana. Su vista lateral, representada en la Figura 10.18c, revela que es una hélice rectangular, como habíamos predicho en la Figura 9.3b. El esqueleto de Se posee pues una estructura propia del Grupo 16, obtenida por *filtración* desde los tetreles y los penteles.

10.5.3. El telurio y sus óxidos: TeO_2

TeO_2 tiene tres polimorfos, listados en la Tabla 10.1. En condiciones normales, la fase estable es el mineral telurita ($Pbca$) [17] que se transforma a alta temperatura en la fase $P4_12_12$ (mineral paratelurite) [18]. A $P > 0.91$ GPa, la telurita sufre una transición continua con la presión hasta llegar a la fase ortorrómbica $P2_12_12_1$ [19]. Las dos últimas fases han sido relacionadas con la α -cristobalita (SiO_2) y con SnF_2 . De hecho, TeO_2 y SnF_2 son no sólo isoestructurales sino también isoelectrónicos. Una fase tipo rutilo, predicha por Goldschmidt [20] no ha podido ser confirmada.

En las tres fases de TeO_2 ($Pbca$, $P4_12_12$ y $P2_12_12_1$), la primera esfera de coordinación alrededor del Te está formada por 4 átomos de O como muestra la Figura 10.19a.

En la primera determinación estructural de la telurita [17] su estructura fue relacionada con la de la brookita (TiO_2) [21, 22]. Sin embargo, en una nueva determinación de la estructura, Beyer [23] cuestionó dicha relación y describió la estructura de TeO_2 como pares de unidades $[\text{TeO}_4]$, como los grupos Te_2O_8 representados en Figura 10.19a.

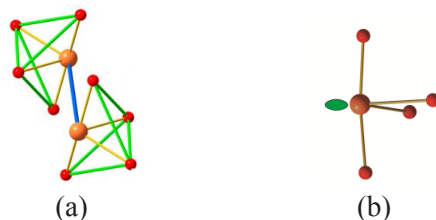


Figura 10.19. (a) Estructura de la fase $PbcA$ de TeO_2 . Los átomos de Te están distantes 3.08 Å. Los átomos de Te se coordinan a 4 átomos de O en la primera esfera de coordinación. (b) Un grupo TeO_4 aislado con su estructura *tipo balancín*. Te: ocre, O: rojo. El lóbulo verde representa el LP asociado al átomo de Teluro.

El poliedro $[\text{TeO}_4]$ deriva de una bipirámide trigonal con una vacante en la posición ecuatorial (Figura 10.19b). La posición vacante de los O es ocupada por un par libre (LP) *no enlazante* ligado a cada átomo de Te que produce una estructura *tipo balancín* (Figura 10.19b). Esta esfera de coordinación fue explicada en términos de una hibridación sp^3d de los átomos de Te [23].

10.5.4. La relación estructural de TeO_2 con GeS y la subred de Ti en la brookita (TiO_2)

Los dímeros Te_2O_8 de la Figura 10.19a condensan a través de átomos terminales de O generando las capas bidimensionales infinitas de la telurita, con composición $\infty^2\text{Te}^{[4O]}\text{O}_2^{[2Te]}$ como la representada en la Figura 10.20a. A pesar de las objeciones de Beyer [23], el esqueleto de Te está tri-conectado y muestra su similitud con la estructura del P negro (Figuras 8.15a y 9.2b) y también con la subestructura de Ti en la brookita (TiO_2) (Figura 10.20c).

Las estructuras de la Figura 10.20 habría que cotejarlas con las del P negro, representadas en la Figura 8.15a. El esqueleto tri-conectado de Te se convierte en un desafío porque, en lugar de la bi-conectividad esperada para los sexteles (Figuras 10.16 a 10.18), nos encontramos una red de Te tri-conectada que, en principio, viola la regla 8-N. La confusión es mayor al ver que el esqueleto de Te es similar a la estructura de GeS, SnO y SnTe, todos ellos compuestos $\text{IV-VI} \equiv \text{V-V}$, y también al esqueleto de Ti en la brookita (TiO_2), todas ellas representadas en la Figura 10.20.

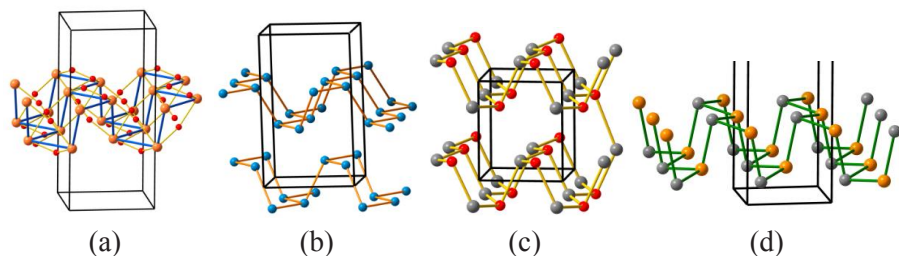


Figura 10.20. (a) Perspectiva de las capas de TeO_2 en la telurita ($Pbcn$), que muestran la tri-conectividad de los átomos de Te como en el P negro. Cada átomo de Te se coordina a 4 átomos de O. Las tres distancias Te–Te dentro de la silla son de $1 \times 3.17 + 2 \times 3.72 \text{ \AA}$. (b) Perspectiva del esqueleto de Ti en la brookita que sirve para ver su similitud con TeO_2 en (a). Cada átomo de Ti se conecta a otros 3 dentro de la capa a distancias de 2.98 \AA y el segundo vecino entre capas está a 3.57 \AA . (c) Estructura de SnO (compuesto IV–VI \equiv V–V) que forma bicapas similares a las del P negro y a las de Se y Te en (a). Las tres distancias más cortas Sn–O son de 2.12 \AA . En la parte derecha hemos dibujado el cuarto contacto Sn–O a 2.53 \AA . Sn: gris, O: rojo. (d) Estructura de SnTe (también IV–VI) similar tanto a SnO como al Te. Sn: gris, Te: ocre. Todos los átomos están tri-conectados. Los contactos Sn–Te están a 2.70 y $2 \times 2.78 \text{ \AA}$. Las distancias entre capas varían entre 3.55 y 3.60 \AA .

La dificultad a la que nos enfrentamos es grande porque cuatro elementos, pertenecientes a los grupos 14,15, Ψ -15 y 16 (Ti, P, GeS y Te) forman esqueletos comparables que, aparentemente violan las reglas que gobiernan la conectividad en los esqueletos catiónicos así como la coordinación por los átomos de O.

En la telurita las tres distancias Te–Te son desiguales: Las distancias verticales en las Figura 10.20a (las mismas distancias que en los halterios de la Figura 10.19a) son de 3.17 \AA , mientras que las dos distancias entre halterios son de 3.72 \AA . La distancia más corta (3.17 \AA) fue interpretada como indicio de una posible interacción metálica Te–Te que justificaría el color amarillento de la telurita [23]. Tales interacciones justificarían también la descripción de la estructura como formada por moléculas diatómicas.

Este modelo podría dar cuenta de los enlaces Te–O pero no explica las interacciones Te–Te ni tampoco el esqueleto completo de Te. Por ello, al igual que con otras muchas estructuras de óxidos binarios del Bloque- p , seguiremos el modelo basado en enlaces dirigidos Te–Te. Posteriormente, las posiciones de los átomos de O deberán coincidir con las de los BP and LP.

Con ese fin, hemos representado de nuevo una capa de TeO_2 , en perspectiva y en proyección, en las Figuras 10.21a y b, respectivamente. La Figura

10.21b muestra que los átomos de O(1) se sitúan en el centro de los nodos cuadrados formando hileras perpendiculares al plano de proyección. Los átomos de O(1) ocupan el espacio entre los enlaces cortos Te–Te (3.17 Å) como muestran las Figuras 10.21b y 10.22a. Por su parte, los átomos de O(2) sirven de puente a los enlaces Te–Te más largos (3.72 Å) situándose por encima y por debajo de las líneas horizontales azules que representan dichos enlaces en la Figura 10.21. Los hipotéticos enlaces Te–Te pueden interpretarse así:

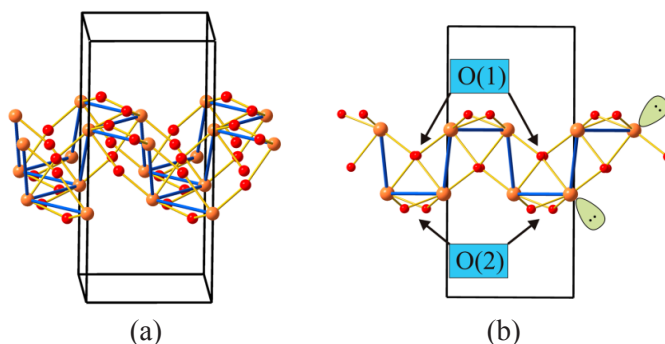


Figura 10.21. (a) Perspectiva de la estructura de la telurita como en la Figura 104a. (b) Proyección de la misma estructura en el plano ab . Los átomos de O(1) ocupan el centro de los nodos cuadrados. Los átomos de O(2) están por encima y por debajo de los enlaces horizontales Te–Te. Te: ocre, O: rojo. Los LP están representados como lóbulos verdes.

De los 6 electrones de valencia del Te, dos de ellos son usados para formar los dos enlaces más largos de (2c, 2e) (3.75 Å), como líneas azules horizontales en la Figura 10.21b. Otros dos electrones quedarían localizados en forma de pares inertes (LP), representados en la Figura 10.21b. Los dos electrones restantes servirían para formar un doble enlace Te = Te (3.08 Å) correspondiente a las líneas verticales de la Figura 10.21b y 10.22a.

Las posiciones de los átomos de O concuerdan con esta distribución. Así, cada átomo de O(2) se aproxima a uno de los enlace horizontales Te–Te (largo) tratando de capturar su BP (\angle Te–O–Te de 124.5°). Los átomos de O(1), dibujados como esferas verdes en la Figura 10.22, se localizan en el centro de los nodos, tratando de capturar la carga de los hipotéticos enlaces dobles Te = Te (líneas verticales en la Figura 10.22b).

La localización de dos electrones en forma de pares inertes (LP) implica que los átomos de Te dispongan de tan sólo 4 electrones de valencia para formar enlaces y esa es la razón por la cual el esqueleto de Te tenga similitudes con la subred de Ti en la brookita (TiO₂). De hecho, TeO₂ podría formularse como (E)Ψ-SnO₂, cuyo esqueleto tendría una conectividad similar a la de los

tetreles (Sn, Ti) (E denota un par inerte). En este caso, “la tetra-conectividad se logra mediante el doble enlace $\text{Te}=\text{Te}$ además de los dos enlaces sencillos de 3.75 \AA ”, en lugar de los cuatro enlaces sencillos que cabría esperar en la brookita. En esta última, tres de las distancias Ti-Ti son iguales a 2.98 \AA y la cuarta distancia entre átomos de Ti de capas adyacentes es de 3.57 \AA .

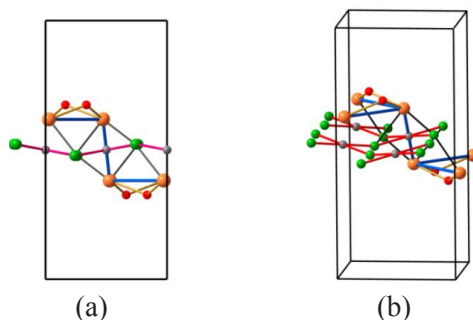


Figura 10.22. (a) Proyección de un fragmento de la bicapa de TeO_2 donde los enlaces $\text{Te}-\text{Te}$ se han dibujado con líneas azules distinguiendo los átomos de O(1): verde de los de O(2): rojo. En el centro de los enlaces verticales se ha insertado un átomo ficticio (esfera gris). (b) Perspectiva del mismo dibujo para mostrar que cada esfera gris se rodea de 4 átomos de O(1) y cada O(1) se une a dos centros grises.

La separación entre capas también tiene lugar en SnO tal como se expresa en el pie de la Figura 10.20. Así, la situación parece ser un compromiso entre dos estructuras. Por un lado, TeO_2 trata de comportarse como una molécula $\text{Te} = \text{Te}$ con distancias $\text{Te}-\text{Te}$ más cortas. Por otro lado, la separación provocada por los LP hace que $(E)\Psi\text{-SnO}_2$ se comporte como $\Psi\text{-SnO}_2$. Situaciones similares se dan en las otras dos fases de TeO_2 que describiremos a continuación.

10.5.5. La estructura a alta temperatura de TeO_2 (paratelurita) ($P4_12_12$)

A alta temperatura, la telurita se transforma en $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelurita). Su estructura absoluta se determinó en el grupo espacial $P4_12_12$, con parámetros de celdilla de $a = 4.81$; $c = 7.62 \text{ \AA}$ (Figura 10.23a) [24]. Sus propiedades físicas se relacionaron con la quiralidad así como con la presencia y posición del par inerte asociado a los átomos de Te(IV). El par inerte está representado como un dominio gris en la Figura 10.23b.

Como puede apreciarse en la Figura 10.23a, la paratelurita es una superestructura del rutilo cuyo eje $c = 2 \times c_{\text{rutilo}}$. En las Figuras 10.23b, c y d se han representado tres vistas de la estructura de $\alpha\text{-TeO}_2$ proyectada sobre el plano

ab para resaltar su semejanza con una hipotética celdilla de rutilo de parámetros $a = 4.81$; $c = 3.81 \text{ \AA}$. Cada átomo de telurio está rodeado por 4 átomos de O a distancias de $2 \times 1.88 + 2 \times 2.12 \text{ \AA}$.

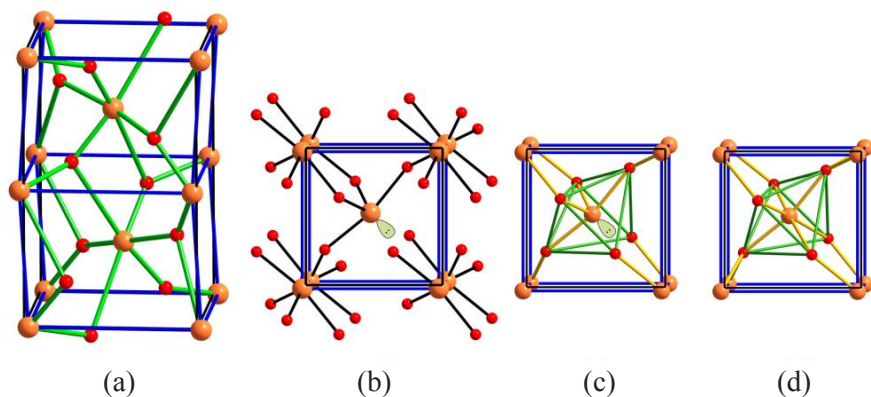


Figura 10.23. (a) Perspectiva de la estructura de la paratellurita que muestra su semejanza con la del rutilo. Te: ocre, O: rojo. Los átomos de Te están coordinados por 4 oxígenos en forma de poliedros tipo balancín como en la telurita. (b) Proyección de media celdilla ($c/2$) mostrando la conexión de los poliedros de oxígeno. Un par libre asociado al átomo de Te se ha representado como un dominio gris. (c) Representación alternativa en la que los 4 enlaces más cortos Te–O se han dibujado con líneas amarillas y los contactos O–O con líneas verdes que dejan ver un octaedro muy distorsionado. El LP del átomo central de Te provoca el alargamiento de los átomos de O más cercanos al LP, el cual induce la distorsión de la coordinación octaédrica. (d) El octaedro se completa con los dos enlaces Te–O de $2 \times 2.87 \text{ \AA}$.

Los enlaces Te–O están dibujados con líneas negras en la Figura 10.23b y con líneas amarillas en las Figuras 10.23c y 10.23d. La coordinación tiene la forma de *balancines* como en la telurita (Figura 10.19b) y el LP se ha dibujado como un dominio gris que completaría la bipirámide trigonal alrededor del Te (Figuras 10.23b y 10.23c).

El hecho de que la paratellurita sea una superestructura del rutilo se debe a dos factores:

- 1) El ligero desplazamiento de los átomos de Te del origen de la celdilla hace que éstos se relacionen por ejes helicoidales 4_1 . Recordemos que el rutilo es $P4_2/mnm$.
- 2) Por la presencia del par inerte ligado al Te situado en $(-.017, -.017, 0)$ [24] (Figura 10.23b). Los dos átomos de O más próximos al LP se desplazan, uno a $z > 0$ y el otro a $z < 0$, por encima y por debajo,

respectivamente, del plano (002) (ver Figura 10.23a). Recordemos que en TiO_2 (rutilo) los átomos correspondientes están a $z = 0$.

El alejamiento mutuo de esos átomos de O también hace aumentar las dos distancias Te–O hasta $2 \times 2.87 \text{ \AA}$ que corresponden a los enlaces Te–O no dibujados en las Figura 10.23c. Sin embargo cuando se dibujan, como en la Figura 10.23d, se obtiene un octaedro muy distorsionado. Los LP son responsables de esa distorsión.

10.5.6. La estructura de la paratelerita TeO_2 ($P2_12_12_1$)

Hemos mencionado anteriormente que la estructura rutiloide de TeO_2 sufre una transición continua al aumentar la presión hasta alcanzar la estructura $P2_12_12_1$ representada en la Figura 10.24. La similitud del esqueleto de Te con el de Si en la cristobalita es evidente. En TeO_2 , la subred tetra-conectada de Te sufre una fuerte distorsión, debida tanto a la presencia del par libre (LP) ligado al Te como a la necesidad de alojar a los átomos de O cerca de los enlaces Te–Te (Figura 10.24a).

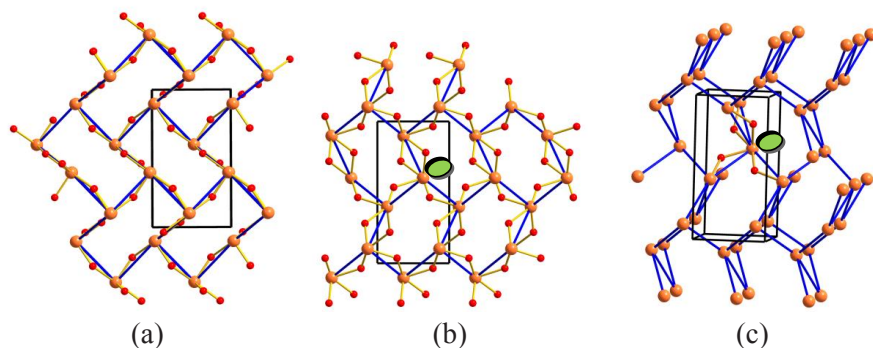


Figura 10.24. (a) Proyección de la estructura de la fase HP- TeO_2 sobre el plano ab que muestra la red tetra-conectada de los átomos de Te. (b) La misma estructura proyectada sobre el plano bc que muestra la distorsión de los túneles hexagonales que se asemejan a los de la estructura de la cristobalita. (c) Perspectiva de (b) para mostrar la coordinación de los átomos de Te por 4 átomos de O. Los pares de Lewis están representados como un dominio verde.

En la vista lateral de la Figura 10.24b podemos ver claramente que, también en esta fase, los átomos de Te están coordinados por 4 oxígenos en forma de *balancín*. Todos los átomos de O están situados cerca de los enlaces Te–Te, sirviendo de puente entre dos átomos de Te como muestra la Figura 10.24c. Los LP ocupan la posición ecuatorial libre de la bipirámide trigonal (representados como un dominio gris en la Figura 10.24c).

Según este esquema, los compuestos podrían formularse como $(\mathbf{E})[\text{TeO}_2]$, en donde la parte $[\text{TeO}_2]$ sería electrónicamente equivalente a $\Psi\text{-SnO}_2$ y es aquí donde adquiere pleno sentido físico el hecho de que las tres fases de TeO_2 ($\Psi\text{-SnO}_2$) guarden relación con tres de las fases de TiO_2 : 1) **brookita** y **telurita**, ambos con un esqueleto tipo P negro que también puede verse como un alargamiento de una estructura tipo diamante; 2) **rutilo** y **paratelurita**, con subestructuras tipo $\gamma\text{-Sn}$. 3) **anatasa** y **HP-TeO₂** cuyos esqueletos catiónicos son estructuras tipo Si distorsionadas (Ge y Sn, respectivamente).

La distorsiones producida por los pares inertes (\mathbf{E}) o (\mathbf{LP}) se refleja en los parámetros de celdilla. Así, en la telurita tipo rutilo ($a = 4.80$, $c/2 = 3.80$ Å) el eje c es 0.6 Å más largo que en la casiterita (SnO_2) ($a = 4.75$, $c = 3.20$ Å). Esto se manifiesta en la Figura 10.23b, donde el par inerte apunta hacia el punto medio de dos átomos de O provocando así su alejamiento mutuo. Esas distancias O–O se alargan tanto que ya no tiene sentido considerarlas como una arista de un octaedro. Esta es la razón de que esta arista falte en las Figuras 10.23c y 10.23d.

10.5.7. Las estructuras de $\gamma\text{-Te}$ y TeO_3

La estructura de TeO_3 , está representada en la Figura 10.25a. Los átomos de Te forman una estructura romboédrica primitiva ($\alpha = 86.2^\circ$) similar a las estructuras de $\beta\text{-Po}$ y de $\gamma\text{-Te}$, una fase estable a HP representada en la Figura 10.25b. En la estructura de $\gamma\text{-Te}$ cada átomo forma seis enlaces con los átomos vecinos lo cual está conforme con el modelo de \mathbf{VB} si admitimos que cada átomo, con $6 e^-$ de valencia, formaría seis enlaces de $(2c, 2e)$. Los átomos de O se sitúan cerca de cada par de enlace (\mathbf{BP}) formando octaedros TeO_6 . Un ejemplo más de que la coordinación es función de la distribución de los electrones en la subestructura catiónica.

Como vimos en el Capítulo 9, el azufre (elemento ligero de los sexteles) también adopta la estructura sc de $\beta\text{-Po}$ a presiones de 206 GPa como se ha observado experimentalmente por DRX in situ [25]. Los cálculos de la ELF muestran la existencia de atractores ($\text{ELF} > 0.7$) entre los átomos de S incluso a presiones de 280 GPa. Estos máximos de la ELF coinciden con la direccionalidad de estos enlaces y apoyan la interpretación de la estructura de TeO_3 . Los átomos de O, cerca de esos atractores, forman la estructura de octaedros $[\text{TeO}_6]$ unidos por los vértices. Este aspecto será tratado de nuevo en el Capítulo 18.

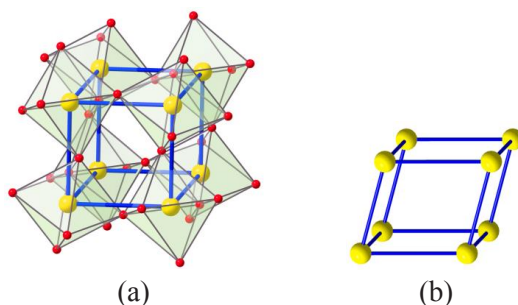


Figura 10.25. (a) Perspectiva de la estructura de TeO_3 . Los átomos de O cercanos a los enlaces Te-Te, dan lugar a octaedros TeO_6 . (b) Celda unidad de la red romboédrica primitiva de $\gamma\text{-Te}$. Te: amarillo, O: rojo.

Esta estructura también se asemeja a la de AlF_3 , que fue objeto de un estudio teórico en el marco de la teoría de Bader (AIM) y que será discutido en el Capítulo 18. Los cálculos sobre el esqueleto sc de Al revelaron la existencia de puntos críticos de enlace entre los átomos de Al [26, 27]. Los enlaces Al-Al (2c, 1e) provoca que los átomos de F se localicen cerca de esos enlaces para satisfacer su octete formando así el esqueleto octaédrico de los grupos $[\text{AlF}_6]$.

RESUMEN

Los óxidos de los elementos del Bloque p (a los que denominaremos como X) suelen considerarse como una familia aparte de los óxidos metálicos, como por ejemplo Na_2O , BeO o TiO_2 . Estos últimos son considerados como estructuras compactas que se describen con modelos diferentes a los usados para describir óxidos tales como SiO_2 , P_4O_6 , As_2O_5 o SO_3 . En estos últimos compuestos, sus esqueletos catiónicos mantienen la estructura de sus correspondientes elementos p o la estructura de algún otro elemento del Grupo. En aquellos óxidos en los que sus esqueletos X no coinciden con ninguna estructura del Grupo, los átomos X adoptan la estructura de polianiones de Zintl isoelectrónicos con elementos del Grupo. En otros casos, los esqueletos de los átomos X son fragmentos de estructuras de otros elementos del Bloque p , fragmentos cuya conectividad también cumple la regla (8-N). Los átomos de O siempre se sitúan cerca del centro de cada enlace $X-X$ y también próximos a las posiciones esperadas para los pares de Lewis (LP). Los grupos $X-O-X$ suelen ser angulares ($\theta = 140\text{-}150^\circ$), pero ocasionalmente, los átomos de O se sitúan en el punto medio de los enlaces $X-X$, dando lugar a grupos lineales $X-O-X$. Los resultados que se describen en este capítulo ponen de manifiesto que, al igual que los metales,

los elementos del Bloque *p* preservan sus estructuras en sus óxidos, con los átomos de O cercanos a posiciones de alta densidad electrónica (LP y BP). Puesto que en estos elementos, los pares de electrones (LP y BP) adoptan una distribución tetraédrica, estos pares de electrones determinan un CN = 4 (tetraédrico), característico de los elementos *X*. Esto indica que el CN no es una consecuencia de los llamados “radios iónicos”. Uno de las pruebas más contundentes la ofrece el compuesto SiP_2O_7 en el cual, los átomos de Si están coordinados octaédricamente a presión ambiente, en contraposición con la idea general de que los octaedros de SiO_6 tendrían que darse solamente a altas presiones como en la stishovita (SiO_2).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] O’Keeffe M. and Hyde B.G. (1981) The role of Non-bonded interactions in Crystals, Vol. II, Chapter 10 in *Structure and Bonding in Crystals*, M. O’Keeffe and A. Navrotsky Eds. Wiley: New York.
- [2] Wells A. F. (1977) *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*. New York.
- [3] Santamaría-Pérez D. and Liebau F. (2011) Structural Relationships between Intermetallic Clathrates, Porous Tectosilicates and Clathrate Hydrates. *Struct. Bond.* **138**, 1-29. https://doi.org/10.1007/430_2010_27
- [4] Baur W.H. and Khan A.A. (1971) Rutile-type compounds. IV. SiO_2 , GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures. *Acta Cryst. B* **27**, 2133-2139. <https://doi.org/10.1107/S0567740871005466>
- [5] Andersson S. (1959) The Crystal Structure of the So-Called delta-Titanium Oxide and Its Structural Relation to the omega- Phases of Some Binary Alloy Systems of Titanium. *Acta Chem. Scand.* **13**, 415-419. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.13-0415>
- [6] Adams D.M. (1974) *Inorganic Solids*. John Wiley: London.
- [7] Tsirelson V.G., Tarasova N.P., Bobrov M.F. and Smetannikov Yu. V. (2006) Quantitative analysis of bonding in P4 clusters. *Heteroatom Chem.*, **17**, 572-578. <https://doi.org/10.1002/hc.20279>
- [8] Tellenbach A. and Jansen M. (2003) $\text{P}_8\text{O}_{12} \cdot 2\text{BH}_3$ – The Borane Adduct of a New Molecular Phosphorus Oxide. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3759-3766. <https://doi.org/10.1002/ejic.200300217>
- [9] Frueh A.J. jr (1958) The crystal structure of claudetite (monoclinic As_2O_3). *Amer. Miner.* **36**, 316-316.
- [10] Jansen M. (1977) Crystal Structure of As_2O_5 . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 314-315. <https://doi.org/10.1002/anie.197703142>

- [11] Orosel D., Dinnebier R.E., Blatov V.A. and Jansen M. (2012) Structure of a new high-pressure high-temperature modification of antimony (III) oxide, γ - Sb_2O_3 , from high-resolution synchrotron powder diffraction data. *Acta Cryst. B* **68**, 1-7. <https://doi.org/10.1107/S0108768111046751>
- [12] Santamaría-Pérez D. and Vegas A. (2003) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. I. The structures of ternary aluminates. *Acta Cryst. B* **59**, 305-323. <https://doi.org/10.1107/S0108768103005615>
- [13] Santamaría-Pérez D., Vegas A. and Liebau F. (2005) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. II. The structures of silicates. *Struct. Bond.* **118**, 121-177. <https://doi.org/10.1007/b137470>
- [14] Vegas A., Vallet-Regí M., González-Calbet J.M. and Alario-Franco M.A. (1986) The ASnO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) perovskites. *Acta Cryst. B* **42**, 167-172. <https://doi.org/10.1107/S0108768186098403>
- [15] Guloy A.M. and Corbett J.D. (1996) Synthesis, Structure, and Bonding of Two Lanthanum Indium Germanides with Novel Structures and Properties. *Inorg. Chem.* **35**, 2616-2622. <https://doi.org/10.1021/ic951378e>
- [16] Zheng C., Mattausch H.J., Oeckler O. and Simon, A. (2003) $\text{Ce}_{10}\text{Cl}_4\text{Ga}_5$ and Ln_3ClGa_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$): reduced halides or oxidized intermetallics? *Inorg. Chem.* **42**, 3130-3135. <https://doi.org/10.1021/ic026086+>
- [17] Ito T. and Sawada H. (1940) The crystal structure of tellurite TeO_2 . *Z. Kristallogr.* **121**, 13-25. <https://doi.org/10.1524/zkri.1940.102.1.13>
- [18] Worlton T.G. and Beyerlein R.A. (1975) Structure and order parameters in the pressure-induced continuous transition in TeO_2 . *Phys. Rev. B* **12**, 1899-1907. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.1899>
- [19] Champarnaud-Mesjard J.C., Blanchandin S., Thomas P., Mirgorodsky A., Merle-Mejean T. and Frit B. (2000) Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ - TeO_2 . *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 1499-1507. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00012-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00012-3)
- [20] Goldschmidt V.M., Barth T., Lunde G. and Zachariasen W. H. (1926) Geochemical distribution law of the elements. VII. Summary of the chemistry of crystals. *Skr. Norkse Vidensk. Akad.* **1**, 1-117.
- [21] Weyl R. (1959) Präzisionsbestimmung der Kristallstruktur des Brookites, TiO_2 . *Z. Kristallogr.* **111**, 401-420. <https://doi.org/10.1524/zkri.1959.111.1-6.401>

- [22] Meagher E.P. and Lager G.A. (1979) Polyhedral thermal expansion in the TiO_2 polymorphs. Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *Can. Mineral.* **17**, 77-85.
- [23] Beyer H. (1967). Verfeinerung der Kristallstruktur von Tellurit, dem rhombischen TeO_2 . *Z. Kristallogr.* **124**, 228-237. <https://doi.org/10.1524/zkri.1967.124.3.228>
- [24] Thomas P.A. (1988) The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, $\alpha\text{-TeO}_2$. *J. Phys. C : Solid State Phys.* **21**, 4611-4627. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/25/009>
- [25] Luo H., Greene G. and Ruoff A.L. (1993) $\beta\text{-Po}$ phase of sulfur at 162 GPa: X-ray diffraction study to 212 GPa. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2943-2946. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2943>
- [26] Vegas, A., Santamaría-Pérez D., Marqués M., Flórez M., García-Baonza V. and Recio J.M. (2006) Anions in metallic matrices model: application to the aluminium crystal chemistry. *Acta Cryst B* **62**, 220-227. <https://doi.org/10.1107/S0108768105039303>
- [27] Marqués M., Flórez M., Recio J.M., Santamaría-Pérez D., Vegas A. and García-Baonza V. (2006) *J. Phys. Chem. B* **110**, 18609-18618. <https://doi.org/10.1021/jp063883a>

11

CAPÍTULO 11. **¿Por qué las estructuras elementales perviven en sus óxidos?**

11.1. EL ANÁLOGO COMPORTAMIENTO DE LOS PARES DE ENLACE Y DE LOS ÁTOMOS DE O

En el Capítulo 10 hemos visto que los óxidos de los elementos del Bloque p (**T**) preservan las estructuras de los elementos. Este comportamiento es, por lo tanto, similar al mostrado por las subestructuras metálicas en los compuestos metálicos. Recordemos los ejemplos descritos en el Capítulo 4 (Tabla 4.1) [1] y en el Capítulo 6 cuando vimos que la preservación de la estructura del metal, era una tendencia general [2-4].

También hemos visto que su oxidación puede alterar, o incluso cambiar, la estructura elemental. Sin embargo, en los óxidos de los elementos del Bloque p , aunque la conformación del elemento X pueda cambiar, la conectividad se mantiene, siguiendo la regla (8-N). Podemos citar como ejemplos la estructura tipo asbesto de SO_3 [5] representada en las Figuras 8.18 y 10.16 y también la estructura del cuarzo, que modifica la estructura elemental del Si (Figura 10.1). Sin embargo, la mayoría de los óxidos mantiene la topología de las estructuras elementales como hemos visto en el Capítulo 10.

Esa conectividad hace que cada átomo **T** complete su octete y que los 8 electrones de valencia se distribuyan en 4 pares en forma de pares de enlace **T-T** de ($2c, 2e$) (BP) o bien en forma de pares de Lewis (LP). En otras palabras, la distribución espacial de los pares de electrones en los elementos del Bloque p es la misma que en sus óxidos. Esta tendencia general que no fue clarificada en el Capítulo 10 puede justificarse si admitimos que *el modelo del enlace de valencia (VB) que se aplica a las estructuras elementales puede extenderse a los esqueletos de los átomos T en sus óxidos.*

Hemos visto que la mayoría de los átomos **T** poseen hibridación sp^3 con una distribución tetraédrica de los pares de electrones. Si recordamos que los átomos de O se localizan cerca de los pares de electrones, entonces, cada átomo de O puede completar su octete capturando BP y/o LP. Esto explica por qué la topología de los elementos se mantiene en los óxidos binarios, una característica que se puede resumir así: *“Los átomos de O parecen jugar el mismo papel que los pares de electrones”*.

11.2. LA POSIBLE EXISTENCIA DE INTERACCIONES T...T EN LOS GRUPOS T-O-T

La anterior interpretación nos lleva a plantear otra cuestión: Si, por ejemplo, tomamos la molécula de P_4 como referencia, la inserción de 10 átomos de O para formar la molécula de P_4O_{10} conduce a la formación de fuertes enlaces covalentes P-O que van acompañados de una expansión de las distancias P-P, respecto a las de la molécula de P_4 . Esta expansión eliminaría la posibilidad de interacciones secundarias P...P que justificaran el mantenimiento de la topología de la molécula P_4 (véase Figura 11.1). Esta aparente paradoja se podría expresar con la siguiente pregunta: ¿por qué la formación de enlaces P-O no rompe la conectividad de los átomos de P?

La conservación generalizada de las conectividades en los esqueletos T ha sido una observación relativamente reciente. Los pocos ejemplos aportados anteriormente [6, 7] y más tarde por OKH [1] no habían creado la necesidad de explicar un fenómeno que se creía aislado o casual.

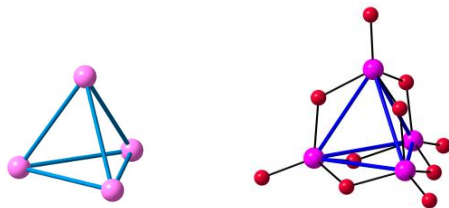


Figura 11.1. Estructuras moleculares de P_4 y de P_4O_{10} mostrando la estructura tetraédrica de los grupos P_4 y PO_4 .

La ausencia de una percepción general ha hecho que algunos autores hayan propuesto explicaciones particulares para fenómenos aislados. Así, en el caso del par P_4/P_4O_{10} se ha sugerido que, a pesar de los fuertes enlaces P-O, persistiera algún resto de densidad electrónica en la línea que une dos átomos de P (véase Figura 11.1). Sin embargo, ese hecho requeriría una superficie de potencial muy plana, en la que esa pequeña energía de interacción condujera de manera preferente a la disposición tetraédrica [8].

Una explicación alternativa sería que en las moléculas de P_4 y de P_4O_{10} , los átomos de P reflejaran una situación de mínima energía para dos situaciones electrónicamente no relacionadas [8, 9]. Es decir, minimizar la repulsión por una parte y optimizar el solapamiento de orbitales, por la otra parte. Por lo tanto, la disposición tetraédrica de los grupos P_4 podría no obedecer a causas electrónicas (Figura 11.1).

Una tercera explicación, basada en causas electrostáticas, vendría de la aplicación de la teoría VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) propuesta por Gillespie [10]. Esta teoría se fundamenta en que la coordinación tetraédrica minimiza las repulsiones entre ligandos (átomos de O) en aniones tales como $[\text{PO}_4]^{3-}$ o $[\text{SO}_4]^{2-}$. De igual manera, la estructura tetraédrica de moléculas como P_4 o B_4Cl_4 , representadas en la Figura 11.2a y 11.2b, contienen fuertes enlaces covalentes P–P y B–B respectivamente, lo cual posibilita el solapamiento de 4 átomos (P_4 o B_4) sobre la superficie de una esfera. De esa forma se produce una distribución más eficiente de la densidad electrónica, minimizando al mismo tiempo, las repulsiones entre ellos.

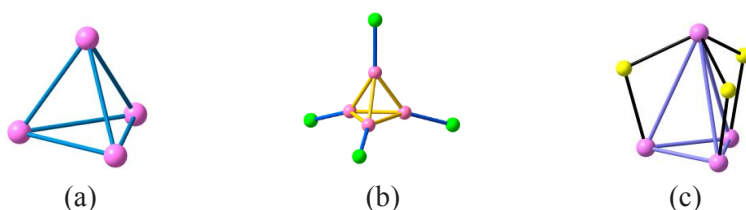


Figura 11.2. Comparación de las moléculas de P_4 (a) y de B_4Cl_4 (b) para mostrar la existencia de enlaces dirigidos (2c, 2e) en los grupos P_4 y B_4 , respectivamente. (c) Molécula de P_4S_3 que muestra el tetraedro de P_4 alargado por la inclusión de tres átomos de S en tres enlaces P–P.

Por lo tanto, la geometría tetraédrica sería la solución más favorable para dos situaciones electrónicas diferentes. Otros poliedros como el octaedro y el icosaedro también darían soluciones geométricas duales a los problemas de solapamiento y repulsión. Sin embargo, estos modelos no son aplicables a todos los óxidos de los elementos del Bloque p analizados en el Capítulo 10.

Aunque estas explicaciones parecieran razonables, la molécula de P_4S_3 , representada en la Figura 11.2c, parece contradecirlas. En dicha molécula, los tres átomos de S están situados próximos a tres enlaces P–P, que no son las posiciones de las que cabría esperar la menor repulsión $\text{S}\cdots\text{S}$. Las distancias P–P, que en la base son de 2.27 Å, se alargan hasta 3.32 Å entre los átomos de P unidos por un átomo de S ($\angle \text{P–S–P} = 102.3^\circ$).

La importancia de esto radica en que, aún sin conocer actualmente las bases electrónicas de estas relaciones, de la simple observación de las estructuras de los óxidos analizados en el Capítulo 10 se desprende que los átomos de O están siempre situados cerca de los pares de electrones (BP o LP) que forman la estructura del elemento. La consecuencia es la formación de grupos angulares ($\angle \text{T–O–T} = 120^\circ\text{--}160^\circ$) y sólo en algunas ocasiones, el átomo de O, situado en el centro del enlace $X\text{--}X$, forma grupos lineales (T–O–T).

Volviendo al hecho de la localización de los átomos de O, conviene insistir en que cuando los elementos se oxidan, con los átomos de oxígeno pegados a las regiones de alta densidad electrónica, la estructura elemental queda “congelada”, Esas regiones de la estructura elemental se denominan “no nucleares” o, cuando los electrones se separan del átomo, se convierten en máximos no nucleares (NNM) que serán discutidos en la Sección 11.5.

Hemos visto previamente que las estructuras se discuten normalmente en términos de preferencias termodinámicas de forma que los efectos cinéticos llevarían a la reconstrucción de la estructura elemental una vez que la oxidación hubiera tenido lugar. Sin embargo, las energías de activación para la formación de esas estructuras simétricas no llegarían a alcanzar los valores necesarios para producir una ruptura masiva del esqueleto molecular. *De nuevo debemos traer a colación el problema de la atomización de las redes de los elementos*, que fue analizado en el Capítulo 3, al describir el modelo iónico.

Por ello, la “congelación” de la estructura debería ser la consecuencia del *camino mecanístico* seguido en la formación del óxido. Esto podría ocurrir en reacciones topotácticas, como la oxidación de P_4 a P_4O_{10} , pero, sin embargo, no sería aplicable a reacciones que transcurren por mecanismos reconstructivos como, por ejemplo, la formación de SO_3 , ya sea por descomposición térmica de $Na_2S_2O_7$ o por oxidación catalítica de SO_2 .

11.3. LOS GRUPOS T–O–T

11.3.1. La localización de los átomos de O

La localización de los átomos de O cerca de los pares de electrones la hemos descrito hasta ahora de una manera cualitativa para justificar la formación de los grupos tetraédricos $[TO_4]$. Sin embargo, en esta Sección, trataremos de justificarlo en base a cálculos *ab initio* y del posterior cálculo de la Electron Localization Function (ELF) que serán descritos en la Sección 11.5. Los resultados de estos cálculos justifican algunos detalles estructurales que podrían verse como mera especulación cuando son contemplados desde un punto de vista puramente geométrico.

Tradicionalmente, las estructuras de los óxidos de los elementos del Bloque *p*, así como los polianiones derivados de ellos (aluminatos, silicatos, fosfatos, etc.), se suelen describir como el resultado de condensaciones de unidades elementales que son los tetraedros $[TO_4]$ ($T = Al, Si, P, Ge, As,$ etc.). Esta visión “*constructivista*”, que percibe a los polianiones complejos como una sucesiva adición de elementos más simples, es un concepto que

ha servido de herramienta didáctica y, hasta podría encontrar soporte experimental en la síntesis de determinados compuestos. Sin embargo, el modelo no es razonable cuando la síntesis de un silicato tiene a la sílice como producto de partida: “*La condensación de tetraedros aislados $[SiO_4]$ para formar un polianión como $[Si_6O_{18}]^{12-}$, es imposible porque los tetraedros aislados no existen en SiO_2* ”.

Nos encontramos, pues, ante un hecho similar al de la *atomización* de las redes metálicas, tratado en los Capítulos 3, 4 y 6. Allí, desarrollamos un modelo de transformación dinámica de la estructura metálica original hasta alcanzar la subestructura metálica del compuesto. De igual modo, en el Capítulo 9, hemos probado que las estructuras del Bloque *p* pueden derivarse unas de otras por un proceso contrario al de condensación, es decir, mediante la “*fragmentación*”. Como ya hemos repetido en numerosas ocasiones, los átomos de O siempre se localizan cerca de los pares de electrones de la estructura elemental.

11.3.2. Grupos T–O–T: ¿lineares o angulares?

Vamos a abordar ahora el dilema de la conformación, linear o angular, de los grupos [T–O–T]. Este problema ha sido muy discutido pues no solo afecta a óxidos inorgánicos extensos como SO_3 , SiO_2 , etc., sino también a moléculas orgánicas, como los éteres R–O–R', en los que se encuentran ambas conformaciones. OKH [11] trataron los grupos angulares [T–O–T] desde un punto de vista geométrico y también como el resultado de un equilibrio de potenciales. Recordemos que en ese trabajo (véase Capítulo 2), los autores sugirieron una mayor estabilidad de la conformación angular a causa de las denominadas “*interacciones de no-enlace*”, concepto desarrollado por Bartell para explicar la geometría de moléculas [12]. Este dilema será tratado desde un punto de vista electrónico en el Capítulo 15.

11.4. LA TRANSFORMACIÓN C9 → β-cristobalita. OBSERVACIÓN EN BPO₄

Hemos mencionado anteriormente que algunas variedades de la sílice, como la tridymita tenían grupos Si–O–Si lineales, hecho no justificado en el trabajo de OKH [11]. Sin embargo, en la estructura de la cristobalita real ($\bar{I}42d$) esos grupos son angulares. De esta estructura, los autores extrajeron dos consecuencias:

- 1) La primera es que la estructura real de la cristobalita ($\bar{I}42d$) (Figura 2.2a) se puede derivar idealmente de la estructura ideal C9 (Figura 2.2b) mediante el giro concertado (ángulo ϕ) de los tetraedros

[SiO₄]. Si el giro tiene lugar manteniendo constantes los parámetros de celdilla a y c , entonces, los tetraedros [SiO₄] sufren necesariamente una distorsión tetragonal. Cuando el ángulo $\varphi = 19.8^\circ$ se obtiene la estructura tetragonal de la β -cristobalita ($\bar{I}42d$) cuyo ángulo Si–O–Si es $\theta = 147^\circ$.

- 2) Cuando $\varphi = 45^\circ$, la estructura colapsa en un ordenamiento fcc de los átomos de O, similar al de los átomos de S en la calcopirita CuFeS₂ (una superestructura de la blenda). Si admitimos una transformación estructural continua C9 \rightarrow calcopirita, el tetraedro truncado (S₁₂), existente en la cristobalita ideal (C9), se va comprimiendo hasta transformarse en un tetraedro S₄ en CuFeS₂. Otras cristobalitas “rellenas” se estabilizan a valores de φ entre 0 y 45°, como calcularon OKH en [11].

En este punto, conviene recapitular y pensar sobre un problema muy común en artículos y tratados de cristalografía. Consiste en que la transformación de una estructura en otra se justifica mediante pasos intermedios que tienen lugar en estructuras de *diferente composición*. Este método, que puede resultar didáctico, tiene el inconveniente de que el proceso descrito no ocurre de manera secuencial, en un mismo compuesto, y alguien podría tomarlo como un mero “juego” geométrico.

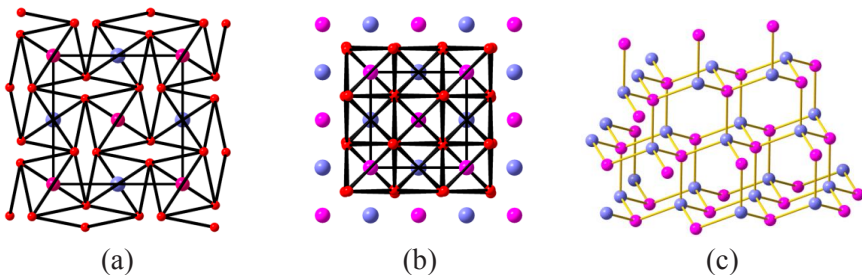


Figura 11.3. (a) La estructura tipo cristobalita distorsionada ($\bar{I}4$) de BPO₄ a 6.1 GPa mostrando el giro de los tetraedros TO₄ y los grupos angulares B–O–P. B: azul, P: violeta, O: rojo. (b) La estructura de BPO₄ a 50 GPa mostrando el colapso de la subred de O en forma de empaquetamiento fcc. (c) Esqueleto tipo diamante distorsionado formado por los átomos de fósforo y boro en la estructura a 50 GPa. Reproducido de Vegas et al. [39]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

En este caso, sin embargo, disponemos del valioso trabajo experimental sobre el compuesto BPO₄ ($\bar{I}4$) del tipo cristobalita, publicado por Haines *et al.* [13]. Los autores observaron que bajo presión, los tetraedros PO₄ y BO₄, giraban de manera continua: es decir, la relación presión-volumen no muestra-

ba ninguna discontinuidad. La estructura de BPO_4 a presión ambiente se ha representado en la Figura 11.3a.

Cálculos teóricos realizados sobre BPO_4 predicen, para los tetraedros TO_4 ángulos de giro $\varphi = 28^\circ$ a 0.1 MPa y de $\varphi = 42^\circ$ a 50 GPa. Estos valores no se desvían mucho ni del valor experimental de $\varphi = 43.7 (1)^\circ$ alcanzado a 56 GPa ni del valor $\varphi = 44^\circ$ calculado teóricamente a 80 GPa. A $P = 50$ GPa, la subestructura de O colapsa en un ordenamiento fcc casi perfecto, similar al de la red de S en la calcopirita (FeCuS_2) como puede verse en la Figura 11.3b.

El comportamiento de BPO_4 bajo presión nos ofrece una visión real de un proceso que se había imaginado comparando los valores del ángulo de giro de los tetraedros (φ) en varios compuestos: Así, $\varphi = 0$ en la estructura ideal C9, pasando por $\varphi = 24^\circ$ tanto en BeSO_4 como en BPO_4 , a presión ambiente, hasta llegar a $\varphi = 42.5^\circ$ en CuFeS_2 . En BPO_4 , la subestructura de O colapsa a 50 GPa en un ordenamiento fcc de los átomos de O. Los estados inicial y final de los experimentos realizados en [13] están representados en las Figuras 11.3a y 11.3b. Debemos subrayar, sin embargo, que a pesar de la similitud de sus ordenamientos “aniónicos” respectivos (S^{2-} y O^{2-}), así como de la similitud de las coordinaciones tetraédricas alrededor de los cationes (Fe/Cu y B/P), las estructuras de la calcopirita CuFeS_2 y la de BPO_4 (a 50 GPa), muestran una diferencia fundamental que está basada en su estequiometría.

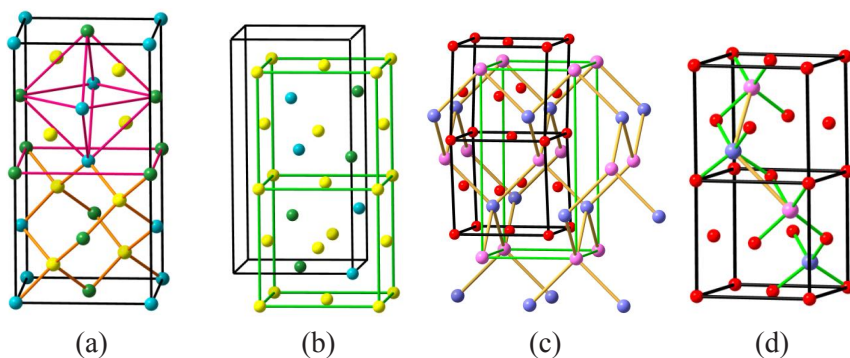


Figura 11.4. (a) Celdilla unidad de CuFeS_2 (calcopirita). La parte superior, se ha resaltado la red fcc de los átomos de Cu y Fe, y en la parte inferior, la estructura tipo blenda formada por los átomos de Fe(Cu) y S. Fe: verde, Cu: azul, S: amarillo. (b) La estructura de CuFeS_2 basada en la red fcc de átomos de S con $\frac{1}{2}$ de los huecos tetraédricos ocupados por los átomos de Cu(Fe). (c) Estructura de BPO_4 a 50 GPa cuya red fcc de átomos de O tiene $\frac{1}{4}$ de los huecos tetraédricos ocupados por los átomos de B y P. Estos últimos reproducen la estructura del compuesto binario BP. B: azul, P: violeta, O: rojo. (d) La misma celdilla unidad con los tetraedros ocupados por B y P y el carácter angular de los grupos B–O–P.

En CuFeS_2 , la relación catión/anión es 1, lo cual resulta en una superestructura del tipo blenda (ZnS) que está representada en las Figuras 11.4a y 11.4b. En esta estructura, cada átomo de S y de Fe/Cu forman sendas estructuras fcc interpenetradas en las que $\frac{1}{2}$ de los huecos tetraédricos de una subred están ocupados por átomos de la especie contraria, como muestra la parte inferior de la Figura 11.4a. Los enlaces Fe-S y Cu-S de la Figura 11.4a ponen de manifiesto el esqueleto tipo ZnS .

Por el contrario, en BPO_4 , con una relación catión/anión de 0.5, los cationes solo pueden llenar $\frac{1}{4}$ de los huecos tetraédricos del ordenamiento fcc de oxígeno (Figuras 11.4c y 11.4d) hecho que convierte a esta estructura en una blenda con $\frac{1}{2}$ de las posiciones catiónicas vacías.

De esta estructura se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) La subred [BP] reproduce la estructura tipo blenda del correspondiente compuesto binario BP, representada en la Figura 11.4c. Por tanto, la estructura BPO_4 puede describirse, como una subestructura [BP] tipo diamante, con los átomos de O próximos a los enlaces B-P, generando grupos angulares B-O-P.
- 2) La estructura tipo blenda de [BP] se modifica ligeramente con la presión, pero su topología permanece estable, tanto en la estructura cristobalita a bajas presiones (Figura 11.4a), como en la estructura colapsada a 50 GPa. Al aumentar la presión, los átomos de O modifican su posición pero la red catiónica permanece casi inalterada. Las distancias B-P disminuyen de 2.66 a 2.46 Å y las distancias O-O a penas cambian: de (2.37–2.59 Å) a presión ambiente hasta (2.38–2.51 Å) a 50 GPa. El número de vecinos alrededor de un átomo de O aumenta hasta 12 en la subestructura fcc de O a 50 GPa.
- 3) BPO_4 sufre una fuerte contracción (30%) desde 62.6 Å³ por fórmula unidad, a 0.1 Mbar, hasta 43.04 Å³ a 50 GPa. Por su parte, la distorsión de la subestructura [BP] se manifiesta en la irregularidad de los ángulos T-T-T ($4 \times 119.24 + 2 \times 91.32$, valor promedio de 109.93°). Estos hechos corroboran la idea de OKH sobre la gran rigidez de las subestructuras catiónicas [1].

11.5. LA EXISTENCIA DE MÁXIMOS NO-NUCLEARES (NNM)

A continuación vamos a definir dos magnitudes íntimamente relacionadas con la localización de electrones. Fueron mencionadas en los Capítulos 3 y 5 y una de ellas (NNM) ha sido comentada en secciones previas. Los *máximos no*

nucleares (NNM) pueden observarse tanto por determinaciones experimentales de la densidad electrónica (ρ) como por cálculos teóricos. Por el contrario, los de la ELF solo pueden obtenerse por cálculos mecánico-cuánticos. Ambos conceptos serán descritos a continuación para explicar algunos hechos estructurales que veremos en los Capítulos 15 y 18.

11.5.1. Cálculos de la Función de Localización Electrónica (ELF)

Vamos a examinar primeramente si los papeles asignados a los LP y BP son coherentes con los cálculos *ab initio* de la ELF.

Para aquellos lectores que no estén familiarizados con el concepto de la ELF, la definiremos, de acuerdo con las referencias [14-17] como una medida local relativa de la densidad de distribución de un par de electrones con el mismo spin. Es decir, la ELF mide la repulsión de Pauli en una determinada posición y muestra tanto la distribución de los “cores” como los máximos debidos a electrones de enlace y a pares libres. Puede aplicarse tanto a los sólidos como a moléculas.

De acuerdo con la definición, valores de la ELF próximos a 1 están asociados a una alta probabilidad de apareamiento de electrones. Aunque inicialmente la ELF fue introducida en el contexto de funciones de onda del tipo Hartree-Fock [14-16], su análisis e interpretación se han extendido después al tratamiento de funciones de onda correlacionadas [18-24].

Nosotros vamos a limitarnos a describir los detalles del cálculo que sean relevantes para los problemas que estamos tratando. El lector puede encontrar una descripción completa de la ELF en los trabajos pioneros publicados en [25, 26].

Los resultados más relevantes de la ELF son los derivados de su topología (o gradiente de campo) que conduce a la partición del espacio molecular en volúmenes que no se solapan entre sí y que se denominan “*atractores*” o “*basins*”. Estos atractores están asociados a entidades químicas tales como máximos nucleares (“cores” internos) y regiones de valencia coincidentes con (BP) o (LP). Los máximos de valencia se clasifican en función del número de máximos nucleares a los que están ligados. A este índice de conexión se le llama “*orden sináptico*” según la nomenclatura de Silvi [17].

11.5.2. Máximos No-nucleares. Cálculos teóricos y resultados experimentales

Los máximos no nucleares (MNN) son máximos de la densidad electrónica que no corresponden a las posiciones nucleares sino que aparecen como

electrones de enlace en el centro de la línea que une las posiciones nucleares. Estos máximos se diferencian de los que discutimos en el Capítulo 3 para las fases *h*P4-K o sc-Ca, en que en estos últimos los electrones de valencia se separan del *core* alojándose en huecos. En este caso, sin embargo los MNN corresponden a pares de electrones involucrados en enlaces covalentes dirigidos.

Remitimos al lector a los trabajos teóricos sobre enlaces homopolares y sobre el fosfuro de boro BP [27, 28]. Los cálculos teóricos han mostrado la aparición de MNN en metales así como la inversión en la polaridad del enlace B-P con la presión. Los autores han sugerido que la inversión se produce a través de un estado intermedio en el que el par de electrones de enlace se localiza como un MNN en el centro de la línea de enlace B-P.

Martín-Pendás *et al.*, [27] han señalado las dificultades, tanto teóricas como experimentales, para determinar la existencia de NNM, ya sea en moléculas o en sólidos extensos. Sin embargo, a pesar de ello, abogan por su existencia como un fenómeno generalizado. Ello podría explicar el idéntico comportamiento de los átomos de O, tanto frente a los LP como a los BP y nos llevaría a profundizar en uno de los puntos más importantes tratados en este Capítulo: *La localización de los átomos de O en los óxidos*.

Como hemos visto anteriormente, la subred de Si en SiO₂ se puede explicar como formada por el esqueleto original de Si en el cual los átomos de O se situarían próximos al punto medio de enlaces dirigidos Si-Si (2c-2e). En P₄O₁₀, los átomos de O están próximos no solo a los enlaces P-P sino también de los pares libres del P (ver Figura 11.1). El resultado es la frecuente conformación angular de los grupos [T-O-T].

El hecho de que los átomos de oxígeno se sitúen cerca, pero no exactamente en el punto medio de los contactos T-T produce un efecto análogo al de la rotación de los tetraedros [TO₄] que fue postulada [29] para derivar la estructura real de la β-cristobalita ($\bar{I}42d$) a partir de la “*inexistente estructura ideal C9*”. Recordemos el proceso experimental descrito para BPO₄ en la Figura 11.3. El giro de los tetraedros es innecesario si los átomos de O se desplazan 0.5-0.6 Å fuera de la línea que une los átomos T, formando ángulos T-O-T cercanos a 140°.

Lo importante es que la subred de Si es la misma en C9 que en la estructura real ($\bar{I}42d$) (compárense las Figuras 11.3c y 11.4c). Aunque la transformación, observada experimentalmente bajo presión en BPO₄ se ha interpretado como un giro de los tetraedros [13] (Figura 11.3), dicha rotación debe considerarse *ficticia* porque no puede explicar la formación de la estructura $\bar{I}42d$ a partir de la *inexistente C9*.

Estos hechos nos dicen que cuando la estructura se contempla como derivada del Si elemental (o del diamantoide BP), la explicación basada en el giro de los octaedros *resulta innecesaria*, como tampoco es necesario postular la existencia de *fuerzas atractivas o repulsivas* (interacciones de *no-enlace*) para explicar los valores de equilibrio de los \angle Si-O-Si o \angle B-O-P [11]. Podemos concluir diciendo que son los átomos de O los que modifican su posición respecto a los enlaces $X-X$ (T-T) mientras que los esqueletos de Si o [BP] permanecen casi inalterados.

En la Tabla 11.1 hemos recogido las variaciones experimentadas por las distintas magnitudes geométricas en la transición continua de BPO_4 bajo presión. Así, la contracción va acompañada de una disminución del ángulo B-O-P desde $\theta = 132.6^\circ$ a 0.1 MPa hasta $\theta = 112^\circ$ a 50 GPa. Durante el proceso los átomos de O se comprimen hasta alcanzar el empaquetamiento fcc casi perfecto (a través de una variación de la coordenada x de los átomos de O).

Recordemos una vez más que durante el proceso la subred [BP] mantiene su topología y que cabría preguntarse si a 50 GPa, con un ángulo \angle B-O-P = 112° , los átomos de O podrían considerarse próximos a enlaces B-P o, por el contrario, los pares de electrones de enlace ya se han desprendido de los átomos enlazados y han formado MNN. Recordando los trabajos sobre los MNN en BP [27, 28], se podría especular sobre su existencia en las mismas posiciones que ocupan los átomos de O en BPO_4 a 50 GPa [13].

Tabla 11.1.- Valores del Volumen de la celdilla unidad (\bar{V}) de BPO_4 a diferentes presiones. En la segunda fila se han recogido los valores de los ángulos B-O-P y en la tercera fila están expresados los valores de la coordenada x de los átomos de O en las posiciones (8g) del grupo espacial $\bar{I}4$.

	0.1 MPa	6.1 GPa	50 GPa
V_c (\AA^3)	125.2	114.7	75.5
\angle B-O-P ($^\circ$)	132.63°	125.6	112.0
x (O)	0.14027	0.1642	0.2346

Un ejemplo interesante de la aplicación de la ELF lo proporciona el subóxido $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Este compuesto fue descrito inicialmente como un antimoniuro de calcio Ca_4Sb_2 [30, 31], cuya composición no satisfacía las reglas de valencia de las fases de Zintl (Capítulo 5) ya que los 4 átomos de Ca solo podrían transferir 6 de sus 8 electrones de valencia a los 2 átomos de Sb para formar aniones Sb^{3-} . Una nueva determinación estructural [32]

mostró la presencia de un átomo de O en el centro de los octaedros de Ca_6 . El compuesto real era, pues, $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Cálculos posteriores de la ELF sobre la subred Ca_4Sb_2 [33] mostraron una única región de localización de carga (2 electrones) en el centro de los octaedros de Ca_6 : *justo en la posición de los átomos de O!*

Los cálculos teóricos realizados con defectos simulados en un cristal de MgO [34] también demuestran que las posiciones de los átomos de O, los atractores de la ELF y los MNN de la densidad electrónica están interrelacionados. Cuando se genera artificialmente una vacante de O, aparece un pseudo-átomo desprovisto de “core”, que se comporta como una posición “huésped” activada, al tiempo que su “cuenca” de valencia se funde con la de los aniones más cercanos, formando un superanion poli-atómico. El análisis de la ELF muestra atractores en las posiciones vacantes, que están asociadas a la *cuenca compartida* con los dominios de valencia de los átomos de O más próximos.

Estos autores resaltaron que uno de sus logros más interesantes se refiere a la posición (constreñida por la simetría) de los MNN y de los atractores de la ELF para los defectos de superficie. Los MNN se sumergen desde su posición inicial al interior del cristal, mientras que los atractores de la ELF también emergen desde su posición inicial, en la dirección opuesta. *Estos comportamientos divergentes proporcionados tanto por la densidad electrónica como por la función de la ELF se complementan y aumentan las capacidades interpretativas del análisis topológico de la densidad electrónica.*

Dos fuerzas diferentes actuando en sentidos opuestos, es decir, el potencial electrostático y la repulsión de Pauli ligada a la ELF, son las que dan forma a este comportamiento. Mientras el MNN es dirigido al interior del material, inducido por la atracción dominante de Madelung hacia las cuencas (basins) más próximas, los atractores de la ELF salen a la superficie donde la repulsión de Pauli, por las capas externas, es mínimo.

Este resultado da sentido a la interpretación de que los átomos de O se sitúan allí donde se concentran pares de electrones (BP o LP), ya sea en estructuras elementales o en aleaciones. Esta interpretación concuerda con los resultados discutidos en el Capítulo 3 (Figura 3.6) sobre los cálculos de la ELF en hP4-K [35], fcc-Ca, sc-Ca [36] y fcc-Al [37] y también con recientes estudios sobre la separación de las contribuciones de LP y BP en los compuestos tipo MgAgAs [38]. Estos aspectos serán tratados de nuevo en el Capítulo 18.

La conclusión es que la *localización de electrones* ya sea como (BP) o como (LP), o incluso como MNN separados de las redes catiónicas de la estructura de los metales – recordemos la estructura *hP4-K* en la Figura 3.5- pone de manifiesto dos hechos que habían sido considerados separadamente pero que ahora pueden verse como las dos caras de la misma moneda: “*La localización de los electrones y el emplazamiento de los átomos de O, cerca de ellos, o incluso en la misma posición, permite explicar el mantenimiento de las estructuras elementales en los óxidos, haciendo innecesario el concepto de atomización de las redes elementales en la formación de los óxidos*”.

RESUMEN

Parece paradójico que los óxidos de los elementos del Bloque *p* no rompan la conectividad de sus estructuras elementales. Cuando la molécula de P_4 se oxida para dar P_4O_{10} , la conectividad entre los átomos de P, aunque expandidas las distancias, permanece inalterada. Este hecho se ha expresado gráficamente en varios libros de texto pero hasta ahora no se ha ofrecido ninguna explicación. Algunos autores han sugerido explicaciones limitadas a algunos compuestos, como la que contempla la persistencia de alguna densidad electrónica residual en el grupo P–O–P que hiciera posible la conectividad entre los átomos de $P \cdots P$. Se suele admitir que los átomos del Bloque *p* poseen hibridación sp^3 con los ocho electrones de valencia distribuidos tetraédricamente en 4 pares que forman enlaces dirigidos T–T de (2c, 2e) (Pares de enlace, BP) o localizados como pares de Lewis (LP). En otras palabras, la distribución espacial de los pares de electrones en los óxidos es la misma que en los elementos del Bloque *p*. La tendencia general que no fue clarificada en el Capítulo 10 puede justificarse si admitimos que la aplicación del modelo de enlace valencia (BV) a las estructuras elementales puede ampliarse a los esqueletos de los átomos T en sus óxidos. Según este esquema, la localización de electrones y el emplazamiento de los átomos de O cerca de ellos, o incluso en su misma posición, puede explicar el mantenimiento de las redes elementales en los óxidos, haciendo innecesario el concepto de atomización de las estructuras elementales para formar los óxidos. Esta forma de pensar ha recibido el apoyo de los resultados obtenidos de experimentos a alta presión realizados sobre la fase *hP4-K* y sobre la fase fcc-Al a presión ambiente, así como de cálculos teóricos sobre PB, MgO, sc-Ca, fcc-Ca y MgO con defectos de O. Estos trabajos demuestran que los electrones de valencia se pueden separar en los sólidos en forma de máximos no-nucleares (MNN) que se localizan en las mismas posiciones que ocupan los átomos de O/S en los correspondientes óxidos o sulfuros.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] O’Keeffe M. and Hyde B.G. (1985) An alternative approach to non-molecular crystal structures with emphasis on the arrangements of cations. *Struct. Bond.* **61**, 77-144. <https://doi.org/10.1007/BFb0111193>
- [2] Martínez-Cruz L. A., Ramos-Gallardo A. and Vegas A. (1994) $M\text{Sn}$ and $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): New Examples of Oxygen-Stuffed Alloys. *J. Solid State Chem.* **88**, 594-596. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1186>
- [3] Vegas A. (2000) Cations in Inorganic Solids. *Crystallogr. Rev.* **7**, 189-283. <https://doi.org/10.1080/08893110008044245>
- [4] Vegas A. and Jansen M. (2002) Structural relationships between cations and alloys; An equivalence between oxidation and pressure. *Acta Cryst. B* **58**, 38-51. <https://doi.org/10.1107/S0108768101019310>
- [5] Westrik R. and MacGillavry C.H. (1954) The crystal structure of the asbestos-like form of sulphur dioxide. *Acta Cryst.* **7**, 764-767. <https://doi.org/10.1107/S0365110X54002290>
- [6] Wells A. F. (1977) *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*. Wiley: New York.
- [7] Adams D.M. (1974) *Inorganic Solids*. John Wiley: London.
- [8] Santamaría-Pérez D., Vegas A. and Liebau F. (2005) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. II. The structures of silicates. *Struct. Bond.* **118**, 121-177. <https://doi.org/10.1007/b137470>
- [9] Santamaría-Pérez D. (2005). Ph.D. Thesis, Universidad Carlos III, Leganés, Madrid, Spain. <http://hdl.handle.net/10261/11428>
- [10] Gillespie R.J. (1972) *Molecular Geometry*. Van Nostrand-Reinhold: London. Gillespie R.J. (1991) *The VSEPR model of molecular geometry*. Allyn and Bacon: Boston.
- [11] O’Keeffe M. and Hyde B.G. (1981) The role of Non-bonded interactions in Crystals, Vol. II, Chapter 10 in *Structure and Bonding in Crystals*, M. O’Keeffe and A. Navrotsky Eds. Wiley: New York.
- [12] Bartell L.S. (1960) On the Effects of Intramolecular van der Waals Forces. *J. Chem. Phys.* **32**, 827-831. <https://doi.org/10.1063/1.1730804>
- [13] Haines J., Chateau C., Léger J.M., Bogicevic C., Hull S., Klug D.D. and Tse J.S. (2003) Collapsing Cristobalite-like Structures in Silica

- Analogues at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 015503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.015503>
- [14] Becke A.D. and Edgecombe K.E. (1990) A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *J. Chem. Phys.* **92**, 5397-5403. <https://doi.org/10.1063/1.458517>
- [15] Savin A., Becke A.D., Flad J., Nesper R., Preuss H. and von Schnering H.G. (1991) A New Look at Electron Localization. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **30**, 409-412. <https://doi.org/10.1002/anie.199104091>
- [16] Savin A., Nesper R., Wengert S. and Fässler T. E. (1997) ELF: The Electron Localization Function. *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1808-1833. <https://doi.org/10.1002/anie.199718081>
- [17] Silvi B. (2002). The synaptic order: a key concept to understand multicenter bonding. *J. Mol. Struct.* **614**, 3-10. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00231-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00231-4)
- [18] Silvi B. (2003) The spin-pair compositions as local indicators of the nature of the bonding. *J. Phys. Chem. A* **107**, 3081-3085. <https://doi.org/10.1021/jp027284p>
- [19] Kohout M. (2004) A measure of electron localizability. *Int. J. Quantum Chem.* **97**, 651-658. <https://doi.org/10.1002/qua.10768>
- [20] Kohout M., Pernal K., Wagner F. R. and Grin Y. (2004) Electron localizability indicator for correlated wavefunctions. I. Parallel-spin pairs. *Theor. Chem. Acc.* **112**, 453-459. <https://doi.org/10.1007/s00214-004-0615-y>
- [21] Kohout M., Pernal K., Wagner F. R. and Grin Y. (2005) Electron localizability indicator for correlated wavefunctions. II Antiparallel-spin pairs. *Theor. Chem. Acc.* **113**, 287-293. <https://doi.org/10.1007/s00214-005-0671-y>
- [22] Matito E., Silvi B., Duran M. and Solà M. (2006) Electron localization function at the correlated level. *J. Chem. Phys.* **125**, 024301. <https://doi.org/10.1063/1.2210473>
- [23] Wagner F.R., Bezugly V., Kohout M. and Grin Y. (2007) Charge Decomposition Analysis of the Electron Localizability Indicator: A Bridge between the Orbital and Direct Space Representation of the Chemical Bond. *Chem. Eur. J.* **13**, 5724-5741. <https://doi.org/10.1002/chem.200700013>

- [24] Feixas F., Matito E., Duran M., Solà M. and Silvi, B. (2010) Electron Localization Function at the Correlated Level: A Natural Orbital Formulation. *J. Chem. Theor. Comput.* **6**, 2736-2742. <https://doi.org/10.1021/ct1003548>
- [25] Silvi B. and Savin A. (1994) Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. *Nature* **371**, 683-686. <https://doi.org/10.1038/371683a0>
- [26] Savin A., Silvi B. and Coionna F. (1996) Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds. *Can. J. Chem.* **74**, 1088-1096. <https://doi.org/10.1139/v96-122>
- [27] Martín-Pendás A., Costales A., Mori-Sánchez P. and Luaña V. (1999) Non-nuclear Maxima of the Electron Density. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1930-1933. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.1930>
- [28] Mori-Sánchez P., Martín-Pendás A. and Luaña V. (2001) Polarity inversion in the electron density of BP crystal. *Phys. Rev. B* **63**, 125103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125103>
- [29] Wright A.F. and Leadbetter A.J. (1975) The structures of the β -cristobalite phases of SiO_2 and AlPO_4 . *Phil. Mag.* **31**, 1391-1401. <https://doi.org/10.1080/00318087508228690>
- [30] Eisenmann B. and Schäfer H. (1974) The crystal structure of Ca_2Sb and Ca_2Bi . *Z. Naturforsch. Teil B* **29**, 13-15. <https://doi.org/10.1515/znb-1974-1-207>
- [31] Hamon C., Marchand R., L'Haridon P. and Laurent Y. (1975). Étude Structurale de Ca_2Sb . *Acta Cryst. B* **31**, 427-430. <https://doi.org/10.1107/S0567740875002968>
- [32] Eisenmann B., Limartha H., Schaefer H. and Graf H.A. (1980) Zur Kenntnis von $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$ /Preparation and Crystal Structure of $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$. *Z. Naturforsch. B* **35**, 1518-1524. <https://doi.org/10.1515/znb-1980-1206>
- [33] Savin A., Nesper R., Wengert S. and Fässler T. E. (1997) ELF: The Electron Localization Function. *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1808-1833. <https://doi.org/10.1002/anie.199718081>
- [34] Mori-Sánchez P., Recio J.M., Silvi B., Sousa B.C., Martín-Pendás A., Luaña V. and Illas F. (2002) Rigorous characterization of oxygen vacancies in ionic oxides. *Phys. Rev. B* **66**, 075103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.075103>

- [35] Marqués M., Ackland G.J., Lundegaard L.F., Stinton G., Nelmes R.J. and McMahon M.I. (2009). Potassium under Pressure: A Pseudobinary Ionic Compound. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 115501(4). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.115501>
- [36] Vegas A. and Mattesini M. (2010) Towards a generalized vision of oxides: Disclosing the role of anions and cations in determining unit cell dimensions. *Acta Cryst. B* **66**, 338-349. <https://doi.org/10.1107/S0108768110013200>
- [37] Nakashima Ph.N.H., Smith A.E., Etheridge J. and Muddle B.C. (2011). The bonding electron density in aluminum. *Science*, **331**, 1583-1586. <https://doi.org/10.1126/science.1198543>
- [38] Bende D., Wagner F.R. and Grin Yu. (2015) 8–N Rule and Chemical Bonding in Main-Group MgAgAs-Type Compounds. *Inorg. Chem.* **54**, 3970-3978. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00135>
- [39] Vegas, Martin and Bevan (2009) Compounds with a 'stuffed' anti-bixbyite-type structure, analysed in terms of the Zintl-Klemm and coordination-defect concepts *Acta Cryst. B* **65**, 10-21. <https://doi.org/10.1107/S010876810803423X>

12

CAPÍTULO 12. El Concepto de Zintl-Klemm Extendido a los esqueletos catiónicos de los óxidos: Las estructuras de los aluminatos

12.1. LOS POLIANIONES ALUMINATOS: SUS ESQUELETOS DE Al COMO POLIANIONES DE Zintl

Tras las estructuras de los elementos del Bloque p y las de sus óxidos binarios (Capítulos 9 y 10) vamos a describir a continuación las estructuras de sus óxidos ternarios: aluminatos, silicatos, germanatos, fosfatos, etc.

Esta gran familia de compuestos está constituida por cationes de los átomos más electropositivos, tales como metales alcalinos, alcalinotérreos y lantánidos y en menor medida por metales de transición, cuya carga positiva se compensa con oxipolianiones de los elementos del Bloque p . Citemos como ejemplos el monoaluminato $\text{CaTa}[\text{AlO}_4]\text{O}$, el dialuminato $\text{Ba}_7\text{Sc}_6[\text{Al}_2\text{O}_7]_2\text{O}_{12}$, el cicloaluminato $\text{Ba}_{18}[\text{Al}_{12}\text{O}_{36}]$ o el tecto-oxinitridosilicato $\text{Ce}_{16}\text{Si}^{[6]}[\text{Si}^{[4]}_{14}(\text{O}_6\text{N}_{32})]$. En todos ellos, los aniones están formados por unidades tetraédricas $[\text{TO}_4]$ que están aisladas en los monoaluminatos o condensadas en polianiones de diversa dimensionalidad, como en $\text{Ba}_{18}[\text{Al}_{12}\text{O}_{36}]$ donde 12 unidades $[\text{TO}_4]$ forman el anillo de 12 miembros $[\text{Al}_{12}\text{O}_{36}]^{36-}$.

Esta vasta familia de compuestos se ha descrito y clasificado hace muchas décadas. Sin embargo, ni su descripción ni su clasificación han podido desvelar las leyes que gobiernan sus estructuras. Su clasificación ha quedado en un nivel taxonómico que solo da cuenta de la forma, tamaño y dimensionalidad de los esqueletos tetraédricos. A este respecto el lector puede acudir a los libros de Wells [1], el clásico libro de Liebau [2], dedicado a la cristalografía de los silicatos, y al subsecuente de Durif [3] dedicado a los fosfatos condensados. Como reza el título de este Capítulo, nuestra intención es profundizar en la comprensión de sus estructuras al extender el Concepto de Zintl-Klemm a los esqueletos **T** de los aluminatos.

Un primer intento de aplicar el concepto de Zintl a la clasificación de todos los esqueletos tetraédricos fue llevado a cabo por Parthé y colaboradores [4, 5]. Estos autores percibieron que el Concepto de Zintl-Klemm estaba encarnado en esos compuestos y trataron de explicar su conectividad aplicándolo al conjunto del esqueleto tetraédrico incluyendo tanto los átomos **T** como los átomos de O. Sin embargo, ellos *no llegaron a relacionar los esqueletos de Al (Si) con las estructuras de pseudo-elementos o pseudo-moléculas*. Tampoco pudieron explicar el CN múltiple (tetraédrico y octaédrico) adoptado por algunos elementos (Al y Si) dentro del mismo cristal. No obstante,

el término acuñado por ellos para denominar a los átomos **T** (Al o Si) como “*cations ex-officio*” merece ser destacado porque implica la admisión de que los átomos **T** (Si o Al) habían perdido en parte su carácter catiónico.

Posteriormente Santamaría-Pérez *et al.* [6-8], trataron de poner todas estas estructuras sobre una base común. Los autores advirtieron de que en cualquier aluminato, como por ejemplo $\text{Ba}_{18}[\text{Al}_{12}\text{O}_{36}]$, si los átomos de O son excluidos, se obtiene la fórmula $\text{Ba}_{18}\text{Al}_{12}$ que puede considerarse como una fase de Zintl. De igual forma, al eliminar los átomos de O en $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2]\text{O}_8$ se obtiene la fórmula $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2]$ que es una fase real de Zintl (Capítulo 5).

Estos hechos llevaron a los autores a suponer que las subestructuras catiónicas de aluminatos y silicatos deberían tener fórmulas similares a las de fases de Zintl y, de hecho, es lo que ocurre cuando sus fórmulas son formalmente desprovistas de los átomos de O. Consecuentemente, los esqueletos catiónicos de los aluminatos también deberían obedecer el concepto de Zintl-Klemm, lo cual permitía justificar no solo su conectividad, como pretendieron Parthé *et al.*, [4, 5], sino también la estructura de sus esqueletos tetraédricos.

A primera vista, la aplicación de este viejo concepto a los esqueletos de óxidos podría parecer absurdo a aquellos que, imbuidos de las ideas tradicionales, piensan en los cationes Al^{3+} como esferas rígidas con un *radio iónico* de 0.53 Å. Sin embargo desde la perspectiva de este libro, su aplicación sería procedente por las siguientes razones:

- 1) Porque tanto el Al como el Si son elementos próximos a la frontera de Zintl y ambos elementos, en presencia de otros elementos muy electropositivos, forman polianiones de Zintl, adoptando estructuras de los elementos del Bloque *p*. Recordemos que en LiAl , los átomos de Al forman una estructura tipo silicio.
- 2) Porque como hemos visto en el Capítulo 10, los elementos de los grupos principales (Bloque *p*) mantienen sus estructuras cuando forman sus óxidos binarios.

De ahora en adelante, las estructuras de aluminatos y silicatos serán analizadas a la luz de estos conceptos, en los Capítulos 12-14, de acuerdo con los datos obtenidos en [6-8]. La gran cantidad de compuestos involucrados nos obliga a restringir nuestro análisis a algunos ejemplos seleccionados para ver de forma clara cómo todos los tipos de aluminatos pueden comprenderse a la luz del concepto de Zintl-Klemm.

12.2. NOMENCLATURA Y ESTRUCTURAS

En primer lugar hemos de definir algunos términos que usaremos en los Capítulos 12-14. El término ‘*coordinación*’ denota el número de aniones (generalmente átomos de O) que rodean a un determinado catión. Será expresado por un superíndice entre corchetes. Así, $\text{Si}^{[6]}$ indica que un átomo de Si está hexacoordinado por 6 átomos de O mientras que $\text{Al}^{[4]}$ significa que el Al está coordinado tetraédricamente. Por el contrario, usaremos el término ‘*conectividad*’ para expresar los contactos entre átomos que forman el esqueleto tetraédrico **T**. Dichos átomos se conectan por medio de átomos de O puente (Al/Si)–O–(Al/Si).

Al describir los esqueletos de Al/Si usaremos la notación $\text{Al}\cdots\text{Al}$ y $\text{Si}\cdots\text{Si}$ para indicar los contactos entre dos átomos de Al/Si unidos por un átomo de O puente en forma de grupos **T**–O–**T**. El esqueleto tetraédrico **T** puede contener otros átomos distintos al Al o Si. Los compuestos serán descritos siguiendo un orden creciente de complejidad de los esqueletos **T**. Aquí usaremos las normas recomendadas por la *Commission on Crystallography Nomenclature of the IUCr* [9] que fueron aplicadas a los silicatos [6, 7].

Como ya hemos mencionado, los aluminatos pueden contener átomos de Al con una esfera de coordinación variable. En la mayoría de los casos el aluminio se encuentra como $\text{Al}^{[4]}$ o $\text{Al}^{[6]}$ y sólo en unos pocos casos se encuentra pentacoordinado. En algunos compuestos coexisten dos tipos de poliedros; así, en el mineral andalusita Al_2SiO_5 coexisten $\text{Al}^{[5]}$ y $\text{Al}^{[6]}$, mientras que en la silimanita (también Al_2SiO_5), FeAlO_3 y $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ coexisten tetraedros $[\text{AlO}_4]$ y octaedros $[\text{AlO}_6]$.

Los aluminatos ternarios y cuaternarios que contienen únicamente $\text{Al}^{[4]}$ (tetraedros AlO_4) están ordenados siguiendo la clasificación comúnmente aceptada para los silicatos. Esta clasificación agrupa los compuestos como monoaluminatos, oligoaluminatos, aluminatos en anillo, aluminatos en cadena, aluminatos laminares y tectoaluminatos. Los compuestos que contienen $\text{Al}^{[6]}$ serán analizados en una sección especial en la que discutiremos las causas que originan los diferentes números de coordinación.

12.3. MONOALUMINATOS: ANIONES FORMALES $[\text{AlO}_4]^{5-}$ AISLADOS

Los monoaluminatos contienen aniones formales $[\text{AlO}_4]^{5-}$ aislados. Esta clase de compuestos no es muy numerosa. Entre ellos, podemos citar: $A_5[\text{AlO}_4]$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$), $\text{CaTa}[\text{AlO}_4]\text{O}$, $\text{Sr}_2\text{Eu}[\text{AlO}_4]\text{O}$, $\text{Sr}_3[\text{AlO}_4]\text{F}$, $\text{SrTi}_3\text{Al}_6^{[6]}[\text{AlO}_4]_2\text{O}_{11}$, $\text{BaLa}[\text{AlO}_4]$, $\text{Ba}_2\text{Nd}[\text{AlO}_4]\text{O}$, $\text{Ba}_5\text{Ir}_2[\text{AlO}_4]\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{In}[\text{AlO}_4]\text{O}$ y los granates $A_3\text{Al}_2^{[6]}[\text{AlO}_4]_3$ ($A = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ y Lu).

Aplicando el concepto de Zintl-Klemm, el anión $[\text{AlO}_4]^{5-}$ puede racionalizarse si admitimos la transferencia de 5 electrones desde los metales dadores a cada átomo de Al. Así, en los compuestos $A_3[\text{AlO}_4]$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) [10, 11], si los átomos de Li y Na transfieren sus electrones de valencia al átomo de Al, éste se convertiría formalmente en un anión Al^{5-} con configuración electrónica de gas noble ($\Psi\text{-Ar}$). Los 8 electrones de valencia (4 pares) se dispondrían en los vértices de un tetraedro para minimizar su repulsión y la aproximación de un átomo de O a cada LP daría lugar al anión monoaluminato $[\text{AlO}_4]^{5-}$.

En los compuestos, $\text{SrTi}_3\text{Al}_6^{[6]}[\text{AlO}_4]_2\text{O}_{11}$ y en los granates $A_3\text{Al}_2^{[6]}[\text{AlO}_4]_3$ los tetraedros $[\text{AlO}_4]$ coexisten con octaedros $[\text{AlO}_6]$. En el primer caso, los átomos de Sr, de Ti y del $\text{Al}^{[6]}$ pueden donar un total de $32 e^-$ de valencia por fórmula unidad. Si admitimos que los átomos de O no unidos a los átomos de $\text{Al}^{[4]}$ (11 átomos de O por fórmula unidad) aceptarían $22 e^-$, los $10 e^-$ restantes serían transferidos a los 2 átomos de $\text{Al}^{[4]}$, convirtiéndolos en $\Psi\text{-Ar}$ y formando los tetraedros aislados $[\text{AlO}_4]$. Una cuenta similar podría aplicarse a las estructuras de los granates de las tierras raras [12].

La coexistencia de $\text{Al}^{[4]}$ y $\text{Al}^{[6]}$ en estas dos familias de compuestos puede atribuirse al carácter anfótero del aluminio. Así, los átomos de $\text{Al}^{[6]}$ actuarían como bases de Lewis, donando sus electrones a los átomos de $\text{Al}^{[4]}$ que actuarían como ácidos aceptando además los electrones de los otros átomos dadores (Na, Ca, RE).

12.4. OLIGOALUMINATOS

Los oligoaluminatos poseen un esqueleto tetraédrico no cíclico de dimensionalidad $D = 0$. Suelen agruparse en dialuminatos y en oligoaluminatos, estos últimos formados por un pequeño número de tetraedros $[\text{AlO}_4]$.

12.4.1. Dialuminatos: Aniones discretos $[\text{Al}_2\text{O}_7]^{8-}$ en $A_4[\text{Al}_2\text{O}_7]\text{O}_2$ ($A = \text{Eu}, \text{Y}$). Los halterios $[\text{Al}_2]^{8-}$ en forma de moléculas de $\Psi\text{-Cl}_2$

Los dialuminatos están constituidos por aniones aislados $[\text{Al}_2\text{O}_7]^{8-}$. Este anión, representado en la Figura 12.1, está formado por dos tetraedros $[\text{AlO}_4]$ unidos por un átomo de O común. Los átomos de Al poseen conectividad 1, formando dímeros $(\text{Al}-\text{Al})^{8-}$ análogos a las moléculas diatómicas de los halógenos X-X.

A este grupo pertenecen sólo cinco compuestos: $\text{Ba}_{17}\text{Al}[\text{Al}_2\text{O}_7]$, $\text{Ba}_7\text{Sc}_6[\text{Al}_2\text{O}_7]\text{O}_{12}$, $\text{Ba}_6\text{Dy}_2[\text{Al}_2\text{O}_7]_2\text{O}$ y $A_4[\text{Al}_2\text{O}_7]\text{O}_2$ ($A = \text{Eu}, \text{Y}$). En los com-

puestos, $A_4[Al_2O_7]O_2$ ($A = Eu, Y$), hay dos átomos de O no unidos a aluminio, que aceptarían 4 de los 12 electrones donados por los cuatro átomos de Eu/Y. Si los restantes $8 e^-$ son transferidos a los 2 átomos de Al, éstos se convertirían en moléculas de $\Psi-Cl_2$.

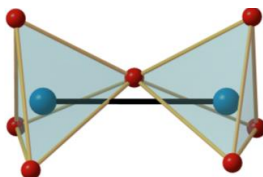


Figura 12.1. El anión dialuminato $[Al_2O_7]^{8-}$ en $Eu_4[Al_2O_7]O_2$, formado por dos tetraedros que comparten un vértice. Los halterios Al–Al (unidos con una línea negra) es una molécula de $\Psi-Cl_2$. Al: azul, O: rojo.

En la molécula de $\Psi-Cl_2$, los átomos de $\Psi-Cl$ estarían unidos por un enlace σ y los dos octetes se completarían con tres pares libres localizados en cada átomo de Al. En el anión $[Al_2O_7]^{8-}$ (Figura 12.1) un átomo de O se sitúa próximo al enlace Al–Al y los seis átomos restantes se sitúan cerca de los tres LP de cada átomo de $\Psi-Cl$, dando lugar al dianión angular $[Al_2O_7]^{8-}$ de la Figura 12.1, que es isoelectrónico e isoestructural con la molécula real de Cl_2O_7 [13].

12.4.2. Los oligoaluminatos $[Al_4O_{13}]^{14-}$ y $[Al_5O_{16}]^{17-}$ en los compuestos $Na_{14}[Al_4O_{13}]$ y $Na_{17}[Al_5O_{16}]$ respectivamente

Los oligoaluminatos $Na_{14}[Al_4O_{13}]$ [14] y $Na_{17}[Al_5O_{16}]$ [11] pueden explicarse de igual modo. El primero contiene polianiones $[Al_4O_{13}]^{14-}$, como el representado en la Figura 12.2a. La subred de Al la forman cuatro átomos de Al en zigzag, con ángulos Al–Al–Al de 114° , que satisface el EZKC.

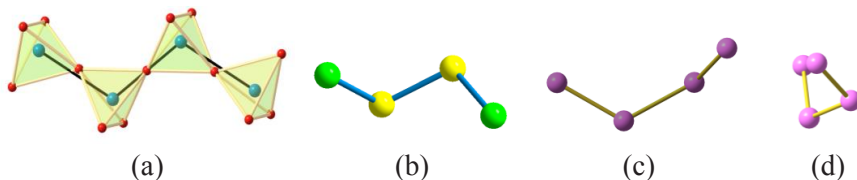


Figura 12.2. (a) El anión $[Al_4O_{13}]^{14-}$ en $Na_{14}[Al_4O_{13}]$. Los 14 electrones de valencia de los 14 Na convierten los dos átomos centrales en $\Psi-S$ y los dos terminales en $\Psi-Cl$. La estructura se asemeja a la molécula S_2Cl_2 representada en (b). Al: azul, O: rojo, S: amarillo, Cl: verde. (c) Estructura del polianión de Zintl $[P_4]^{6-}$ en Ba_3P_4 con la misma conectividad que en S_2Cl_2 y en $[Al_4O_{13}]^{14-}$. (d) Vista alternativa del anión $[P_4]^{6-}$ que forman un fragmento de una hélice trigonal del S fibroso.

Los dos átomos centrales de Al están bi-conectados como si fueran Ψ -S y los dos átomos terminales presentan conectividad 1, propia de Ψ -Cl. Esta transformación se logra si admitimos que los 14 átomos de Na transfieren $6 e^-$ a los 2 átomos centrales de Al (Ψ -S) y $8 e^-$ a los dos átomos terminales (Ψ -Cl). El esqueleto de Al tiene la estequiometría Ψ -S₂Cl₂ cuya conectividad es la misma que en la molécula real de S₂Cl₂ [15], representada en la Figura 12.2b.

Una conectividad similar se da en la fase de Zintl Ba₃P₄ [16] en la cual los $6 e^-$ donados por los átomos de Ba convierten 2 P \rightarrow 2 Ψ -S y los otros 2 P en Ψ -Cl. El polianión de Zintl [P₄]⁶⁻ está representado en las Figuras 12.2c y 12.2d.

La conformación del anión [Al₄O₁₃]¹⁴⁻ difiere de la del polianión [P₄]⁶⁻. En el primero, el esqueleto de Al es un fragmento plano, como derivado de las cadenas infinitas en zigzag descritas en la Figura 9.1. Por el contrario, en [P₄]⁶⁻ (Figura 12.2d), los átomos de P conforman un fragmento de la hélice trigonal del S fibroso representado en la Figura 8.18.

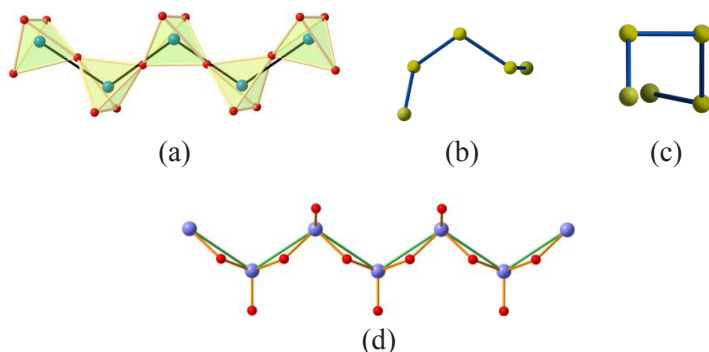


Figura 12.3. (a) Anión [Al₅O₁₆]¹⁷⁻ en Na₁₇[Al₅O₁₆]. El anión está formado por cinco tetraedros conectados por vértices. Al: azul, O: rojo. La subred de Al consiste en tres átomos biconectados de Ψ -S (átomos centrales) y dos Ψ -Cl (terminales). Su estructura es similar a la del anión S₅²⁻ de la fase de Zintl K₂S₅ representado en (b). Es de hecho un fragmento de una hélice tetragonal de S representada en (c). (d) Fragmento de la the cadena infinita de SeO₂ equivalente al anión [Al₅O₁₆]¹⁷⁻ si admitimos que los átomos de Se poseen un LP(E) que haría las veces de un átomo de O. Podría formularse como (E)SeO₂≡SeO₃. Se: azul, O: rojo.

El segundo compuesto, Na₁₇[Al₅O₁₆], contiene polianiones [Al₅O₁₆]¹⁷⁻ formados por cinco tetraedros [AlO₄] (Figura 12.3a). En este caso, los 5 átomos de Al adoptan una conformación plana en zigzag con ángulos de 113° a 114°. La estructura satisface el concepto de Zintl-Klemm: Los átomos de Na pueden transferir sus 17 electrones de valencia a los átomos de Al. Si 9 e⁻ son

transferidos a los tres átomos centrales de la Figura 12.3a, éstos se convertirían en Ψ -S (bi-conectados). Los ocho electrones restantes donados a los 2 átomos terminales transformarían a estos en Ψ -Cl (conectividad 1).

El resultado es un esqueleto de Al con estequiometría Ψ -S₃Cl₂ que es similar a la de los átomos de S en la fase de Zintl K₂S₅ en la que los átomos de K donan sus 2 e⁻ de valencia a los 2 átomos terminales de S convirtiéndolos en Ψ -Cl. El polianión [S₅]²⁻ ≡ Ψ -S₃Cl₂ está representado en las Figuras 12.3b y 12.3c. Como siempre, los átomos de O se sitúan cerca de los BP y de los LP originando los tetraedros [AlO₄].

Aunque la conectividad en [S₅]²⁻ coincide con la de las cadenas de Al en [Al₅O₁₆]¹⁷⁻ su conformación no es plana. Los átomos de S en [S₅]²⁻ son un fragmento de una hélice cuadrada de S (Figura 12.3c) descrita en el Capítulo 8 (Figura 8.18). Por el contrario, en la Figura 12.3d hemos representado la cadena infinita de SeO₂ descrita en el Capítulo 10, para mostrar que su conformación coincide con la del anión [Al₅O₁₆]¹⁷⁻. La razón última de las diferentes conformaciones de las cadenas es desconocida. En el Capítulo 9 vimos que ambas pueden derivarse de la *estructura madre* del silicio, de acuerdo con el *proceso de filtración* discutido allí (Figuras 9.1, 9.2 y 9.3). En SeO₂, los átomos de Se tienen una coordinación piramidal, con la cuarta posición tetraédrica ocupada por un LP. Por ello, SeO₂ se podría formular como (E)SeO₂ ≡ SeO₃. Si un átomo de O adicional ocupara esa posición, tendríamos la estequiometría SeO₃ con esqueletos similares al de [Al₅O₁₆]¹⁷⁻ (Figura 12.3a) y al de SO₃ (Figura 10.16a).

12.4.3. [Al₂O₆]⁶⁻ y Li₂Si: Los aniones (Al=Al)⁶⁻ y (Si=Si)⁴⁻ como moléculas de Ψ -S₂

Los compuestos A₆[Al₂O₆] (A = K, Rb, Cs) presentan hechos estructurales similares [17, 18]. Los compuestos de K y Rb son isoestructurales y contienen aniones [Al₂O₆]⁶⁻ formados por dos tetraedros [AlO₄] unidos por una arista común (Figura 12.4).

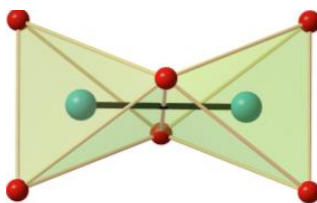


Figura 12.4. El anión [Al₂O₆]⁶⁻ en K₆[Al₂O₆], formado por dos tetraedros que comparten una arista. Los átomos de Al, unidos por una línea negra, forman halterios como en la molécula de S₂. Al: verde, O: rojo.

La subred de Al contiene halterios Al_2 que satisfacen el EZKC. La transferencia de 6 e^- desde los átomos alcalinos a los dos átomos de Al, convertiría a éstos en Ψ -S que adoptarían la forma de pseudo-moléculas de S_2 [$(\text{Al}=\text{Al})^{6-} \equiv \Psi\text{-S}_2$]. En el anión $[\text{Al}_2\text{O}_6]^{6-}$, 4 átomos de O terminales se sitúan sobre los 4 LP y los otros dos átomos de O tratan de capturar los 4 e^- del doble enlace $\text{Al}=\text{Al}$. El resultado es la formación del mencionado anión que es isoestructural con las moléculas de Al_2Cl_6 y de B_2H_6 . Estos compuestos difieren en que los pares Al-Al y B-B están unidos por σ (2c, 2e) cuyos 2e son capturados por los 2 átomos puente (monovalentes) de Cl e H, respectivamente.

Por el contrario, en $[\text{Al}_2\text{O}_6]^{6-}$, el doble enlace $\text{Al}=\text{Al}$ induce la presencia de 2 átomos de O. Hay que recordar que TeO_2 forma una molécula análoga [19], a pesar de su menor contenido de O, como vimos en el Capítulo 10 (véanse la Tabla 10.1 y la Figura 10.19a).

La molécula de S_2 , ha sido detectada en fase gaseosa [20] y los átomos de S, unidos por un doble enlace $\text{S}=\text{S}$, tienen dos pares libres sobre cada átomo de S. Esta pseudo-molécula también se ha encontrado como un polianión de Zintl en Li_4Si_2 [21]. Los 4 e^- transferidos de 4 Li a 2 Si, convierten a éstos en aniones $(\text{Si}=\text{Si})^{4-} \equiv \Psi\text{-S}_2$.

12.5. ALUMINATOS EN ANILLOS O CICLOALUMINATOS

12.5.1. Anillos de seis miembros: Aniones $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]^{18-}$ en $\text{Sr}_9[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$. Anillos Al_6 como moléculas de $\Psi\text{-S}_6$

Los dos compuestos de fórmula $A_9[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) [22, 23] son isoestructurales y contienen polianiones en forma de anillo de fórmula $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]^{18-}$ como el representado en la Figura 12.5a. Alonso *et al.*, [23] describieron esta estructura como una “*superestructura*” compleja de una perovskita con vacantes de forma que la estructura de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ podría relacionarse con la de una perovskita ABO_3 siempre que el aluminato se reformulara como $\text{Sr}_{7/8}\square_{1/8}(\text{Sr}_{1/4}\text{Al}_{3/4})\text{O}_{9/4}\square_{3/4}$ ($\square =$ vacante). En este modelo, los átomos de Sr(1), Sr(2) y Sr(3), junto a los de Al(1) y Al(2), ocuparían la posición B (octaédrica) de la perovskita mientras que los átomos de Sr(4), Sr(5) y Sr(6) ocuparían las posiciones cuboetaédricas A. La celdilla contiene 64 unidades $[\text{Sr}_{7/8}\square_{1/8}(\text{Sr}_{1/4}\text{Al}_{3/4})\text{O}_{9/4}\square_{3/4}]$ equivalentes a 72 átomos de Sr, 48 de Al y 144 de O.

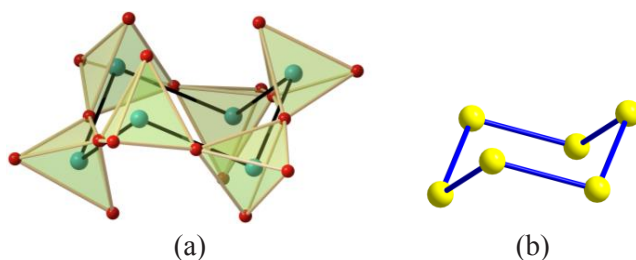


Figura 12.5. (a) Estructura del anión $[Al_6O_{18}]^{18-}$ en $Sr_9[Al_6O_{18}]$ equivalente a $\Psi-S_6O_{18}$. El esqueleto de Al_6 adopta la estructura en silla de la molécula de S_6 representada en (b). Al: azul, O: rojo. Modificado de [6].

Esta descripción tiene dos inconvenientes: El primero es que no puede justificar la presencia de átomos tan dispares como Sr y Al, ocupando indistintamente las posiciones *A* y *B* de la perovskita. De hecho, octaedros $[AlO_6]$ de una perovskita ideal están sustituidos aquí por tetraedros $[AlO_4]$. El segundo es que *el modelo no puede explicar por qué los átomos de Al ocupan las posiciones necesarias para formar las moléculas de $\Psi-S_6$.*

Sin embargo, el análisis a la luz del EZKC, permite racionalizar el esqueleto de Al. Así, los 9 átomos de Sr pueden transferir $18 e^-$ a los 6 átomos de Al que quedarían convertidos en $Al^{3-} \equiv \Psi-S$ que adoptan la forma de moléculas de $\Psi-S_6$ en conformación de silla [24]. El anión $[Al_6O_{18}]^{18-}$ y la molécula de S_6 están representados en la Figura 12.5b. La conclusión es que los átomos de Al ocupan posiciones que permiten la formación de moléculas de $\Psi-S_6$.

12.5.2. Anillos de 12 miembros: $Ba_{18}[Al_{12}O_{36}]$ contiene aniones $[Al_{12}O_{36}]^{36-}$. Los anillos de Al_{12} y las moléculas de $\Psi-S_{12}$

En $Ba_{18}[Al_{12}O_{36}]$ [25, 26], los tetraedros $[AlO_4]$ forman anillos de 12 miembros semejantes a la molécula de S_{12} [27]. El anión $[Al_{12}O_{36}]^{36-}$ está representado en la Figura 12.6a y aunque Walz *et al.*, [26] advirtieron de su similitud con la molécula de S_{12} (Figura 12.6b) no interpretaron el esqueleto de Al como un polianión de Zintl. Tales coincidencias estructurales encuentran sentido al aplicar el EZKC. La transferencia de $36 e^-$ de los átomos de Ba a los átomos de Al, transforman a éstos en moléculas de $\Psi-S_{12}$. Tanto en $[Al_6O_{18}]^{18-}$ como en $[Al_{12}O_{36}]^{36-}$, los átomos de O se sitúan próximos a los enlaces $\Psi-(S-S)$ y a los dos LP de cada uno de los átomos de $\Psi-S$, formando así los esqueletos tetraédricos.

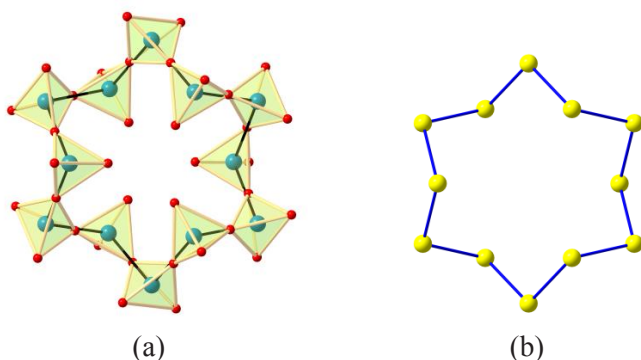


Figura 12.6. (a) El anión $[\text{Al}_{12}\text{O}_{36}]^{36-}$ en $\text{Ba}_{18}[\text{Al}_{12}\text{O}_{36}]$ proyectado sobre el plano cuadrático medio de los átomos de Al cuyo esqueleto de átomos (Ψ-S) adoptan la estructura de la molécula de S_{12} , representada en (b) Al: azul, O: rojo, S: amarillo. Modificado de Santamaría y Vegas [6].

12.6. ALUMINATOS EN CADENAS

Este grupo de aluminatos posee polianiones de dimensionalidad $D = 1$ y se pueden agrupar en dos clases:

12.6.1. Aluminatos en cadena simple: La estructura de la brownmillerita y de la fase HP de $\text{Ca}_2\text{Al}^{[6]}[\text{Al}^{[4]}\text{O}_3]\text{O}_2$

La fase a alta presión de $\text{Ca}_2\text{Al}^{[6]}[\text{Al}^{[4]}\text{O}_3]\text{O}_2$ [28] forma una estructura tipo brownmillerita $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})^{[6]}[(\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_3]\text{O}_2$, representada en la Figura 12.7. Esta estructura se ha descrito tradicionalmente como una perovskita con defectos de oxígeno en la cual, capas de octaedros $[\text{AlO}_6]$, alternan con capas de tetraedros $[\text{AlO}_4]$. Las capas son paralelas al plano ab .

En la Figura 12.7d se han aislado dos cubos AlCa_8 de la hipotética estructura perovskita para mostrar que los cubos Ca_8 están centrados tanto por $\text{Al}^{[4]}$ como por $\text{Al}^{[6]}$. Ambos poliedros comparten dos vértices como muestra la Figura 12.7c. En los tetraedros, los otros dos vértices están compartidos con otros tetraedros de la misma capa. El resultado es la formación de cadenas infinitas de estequiometría $[\text{AlO}_3]$, en las que el esqueleto $\text{Al}^{[4]}$ forma cadenas planas infinitas en *zigzag*, como las dibujadas en la Figura 12.7a y que se asemejan a las del anión de la Figura 12.3a.

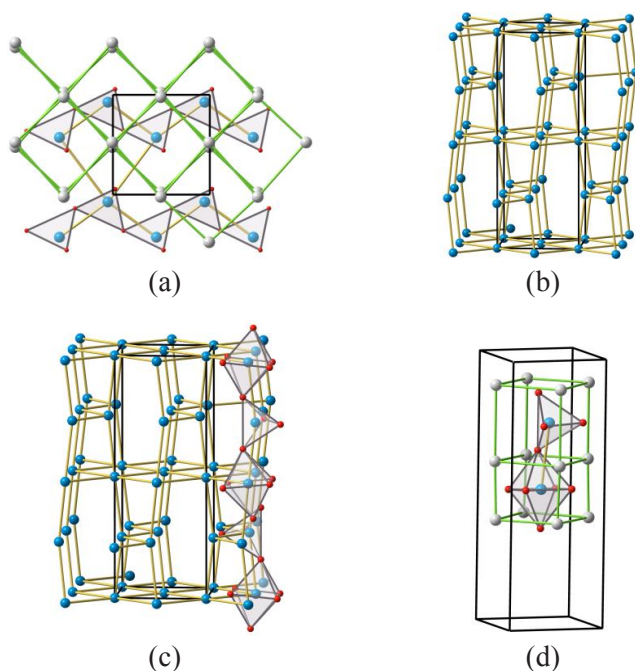


Figura 12.7. (a) Estructura parcial of $\text{Ca}_2\text{Al}^{6+}[\text{AlO}_3]\text{O}_2$ proyectada sobre el plano ab . Las esferas grises (Ca) están conectadas por líneas verdes formando cubos centrados por átomos de Al. La figura muestra las cadenas infinitas de tetraedros Al^{4+}O_3 equivalentes a $\Psi\text{-SO}_3$. (b) Perspectiva de la subred de Al para mostrar su similitud con la subred de Sb en Sb_2O_5 (Figura 10.12e) y también con la de Bi. (c) El mismo esqueleto que en (b) en el que se ha dibujado una columna en la se alternan poliedros $[\text{AlO}_4]$ y $[\text{AlO}_6]$. (d) Dos cubos contiguos AlCa_8 centrados por un octaedro $[\text{AlO}_6]$ y por un tetraedro $[\text{AlO}_4]$, respectivamente.

La similitud entre las estructuras de la brownmillerita y de la perovskita, implica que la subestructura $[\text{CaAl}]$ debe ser tipo CsCl. En la brownmillerita, dicha estructura está distorsionada por las vacantes de oxígeno, como muestran las Figuras 12.7a y 12.7d.

La aplicación del EZKC permite una descripción alternativa. Los dos átomos de Ca y el átomo de Al^{6+} suman un total de $7 e^-$ de valencia por fórmula unidad. Cuatro de ellos, serían transferidos directamente a dos átomos de O que no forman parte de la red tetraédrica; los tres electrones restantes, transferidos al átomo de Al^{4+} , le convertirían en $\Psi\text{-S}$, formando las cadenas infinitas bi-conectadas de la Figura 12.7a, que son similares a las representadas en el Capítulo 10 (Figura 10.16) y a las del polianión $[\text{Al}_5\text{O}_{16}]^{17-}$ de la Figura 12.3a.

Por el contrario, si nos fijamos en la subred completa de Al, sin tener en cuenta su número de coordinación, vemos que los átomos de Al forman una estructura muy parecida a la subred de Sb en Sb_2O_5 (Figura 10.12c), que fue publicado en [6]. Esta red de Al consiste en cubos muy distorsionados como los de las estructuras de Sb a alta presión o de Bi. Esta visión también cumple el EZKC si admitimos que los $4 e^-$ de los dos átomos de Ca transferidos a los 2 átomos Al, convierten a éstos en $2 \Psi\text{-P}$, un pentel como el Sb. El resultado es que varios esqueletos mutuamente coherentes coexisten en la estructura de la brownmillerita.

12.6.2. Aluminatos con cadenas dobles: $\text{Na}_7[\text{Al}_3\text{O}_8]$ con un esqueleto $\Psi\text{-P}_2\text{S}$

El único aluminato que contiene cadenas dobles es $\text{Na}_7[\text{Al}_3\text{O}_8]$ [29] y en él, todos los átomos de aluminio están tetracoordinados. El esqueleto tetraédrico de Al está representado en la Figura 12.8 y consiste en dobles cadenas infinitas que forman anillos alternos de cuatro y seis miembros. Dos átomos de Al por fórmula unidad están tri-conectados y uno bi-conectado. De acuerdo con la nomenclatura descrita en el Capítulo 13, el anión $[\text{Al}_3\text{O}_8]^{7-}$ es una cadena doble no ramificada de periodicidad 3 (*dreier*).

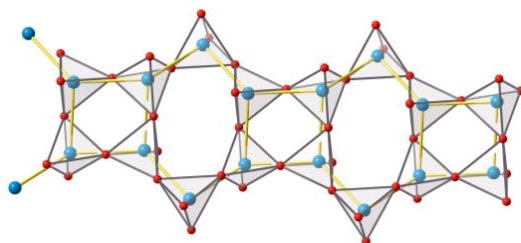


Figura 12.8. Doble cadena de tetraedros $[\text{AlO}_4]$ en $\text{Na}_7[\text{Al}_2\text{AlO}_8]$. El esqueleto de Al consiste en una sucesión de ciclos S_4 y anillos S_6 en conformación de silla. Los átomos terminales de Al están biconectados ($\Psi\text{-S}$) y los restantes tri-conectados ($\Psi\text{-P}$). Al: azul, O: rojo. Modificado de [6].

Pese a que no hemos encontrado ningún polianión de Zintl con la misma estructura, la conectividad de su esqueleto satisface el concepto de Zintl-Klemm: Los átomos de Na donarían siete electrones a la subred de Al. $4 e^-$ serían transferidos a dos átomos de Al, convirtiéndolos en $\Psi\text{-P}$ (triconectados) y otros $3 e^-$ serían transferidos a un átomo de Al, convirtiéndolo en $\Psi\text{-S}$ (biconectado). El esqueleto final tendría la estequiometría $\Psi\text{-P}_2\text{S}$ con los átomos de O, situados sobre los BP y LP, produciendo la coordinación tetraédrica de todos los átomos de Al^[4].

12.7. ALUMINATOS LAMINARES

Este grupo de compuestos está formado por aluminatos cuyos tetraedros $[AlO_4]$ forman capas infinitas de dimensionalidad $D = 2$.

12.7.1. Aluminatos en capas simples

Aluminio como Ψ -P

$BaAl^{[6]}_2Ti[Al^{[4]}_4O_{10}]O_2$ es el único aluminato cuyo esqueleto de $Al^{[4]}$ es similar a las estructuras en capas de los penteles, como la del As. Aunque los átomos de Al se comportan como Ψ -P, sus topologías difieren: en la estructura del P (tipo As), los anillos de 6 miembros tienen conformación de silla (véase Figura 8.15b); sin embargo, en $BaAl^{[6]}_2Ti[Al^{[4]}_4O_{10}]O_2$, los anillos hexagonales de $Al^{[4]}$ adoptan la conformación de bote al igual que los átomos de V en V_2O_5 (shcherbianita), que consideramos como un pentel en el Capítulo 10 (Figura 10.14), de acuerdo con la regla N+10.

Como vimos en el Capítulo 5, si bien el esqueleto no concuerda con ningún polianión de Zintl, la extensión del ZKC da cuenta de la conectividad esperada según la regla (8-N). La cuenta de electrones explica la conversión de Al en Ψ -P de la manera siguiente: Los átomos de Ba, Ti y 2 átomos de $Al^{[6]}$ proporcionan $12 e^-$ por fórmula unidad. Cuatro de ellos son transferidos a los 2 átomos de O no unidos a $Al^{[4]}$; los $8 e^-$ restantes transforman 4 átomos de Al en Ψ -P. Los restantes átomos de O se localizan cerca de los BP y de los LP generando los tetraedros $[AlO_4]$ Figura (10.4b).

Estructuras con esqueletos tipo Ψ -SiP₂: $Ca_5[Al^{[4]}_6O_{14}]$ y $CaAl^{[6]}[B_3O_7]$. Su relación con las dos fases de $Si[P_2O_7]$

Las estructuras de $Ca_5[Al_6O_{14}]$ [31] y $CaLa[Al_3O_7]$ [32] tienen esqueletos de $Al^{[4]}$ semejantes a los de la fase Zintl SiP_2 y por tanto, son interpretables a la luz del concepto de Zintl-Klemm: En $Ca_5[Al_6O_{14}]$, los átomos de Ca pueden donar $10 e^-$ de valencia a los átomos de Al. Si 4 de estos recibieran dos electrones cada uno, se convertirían en Ψ -P y si cada uno de los otros dos átomos de Al recibiera un e^- , el Al se transformarían en Ψ -Si. El esqueleto tendría estequiometría Ψ -SiP₂ en el que, dos átomos de $Al^{[4]}$ están tri-conectados (Ψ -P) y uno tetra-conectado (Ψ -Si). Todos juntos forman una red casi plana del tipo McMahon que está proyectada en la Figura 12.9a.

Las capas catiónicas de Ca o Ca/La se intercalan entre dos redes tetraédricas del tipo McMahon de forma que los átomos dadores ocupan los túneles pentagonales de la subred de $Al^{[4]}$ en la Figura 12.9a. Una red similar existe en la estructura de FeS_2 (marcasita) [33], pero lo más relevante es que

la subred Ψ -SiP₂ en la fórmula Ca₅[Al^[4]₆O₁₄] coincide con la del compuesto real SiP₂ [34] como muestran las Figuras 12.9b y 12.9c.

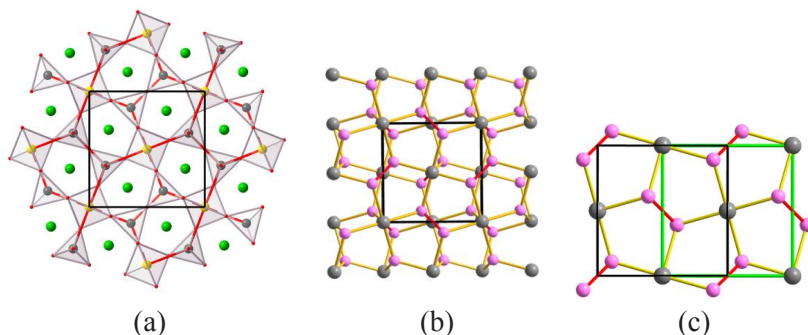


Figura 12.9. (a) Red plana de tetraedros [AlO₄] en Ca₅[Al₆O₁₄]. Los contactos Al...Al muestran la existencia de átomos de Al tetra- y tri-conectados (líneas rojas) que corresponderían a Ψ -Si y Ψ -P, respectivamente, en proporción 1:2 (Ψ -SiP₂). Estas redes alternan con capas de átomos de Ca, localizados en los túneles pentagonales. La red es similar a las capas alabeadas del compuesto real SiP₂ cuya celdilla unidad está representada en (b). Una de esas capas se ha aislado en (c) para mostrar su semejanza con la red tetraédrica del anión [Al₆O₁₄]¹⁰⁻.

En concordancia con los Principios de similitud entre elementos y óxidos, descritos en el Capítulo 10, la estructura de SiP₂ (Figura 12.9b) permanece en el óxido, como veremos en el Capítulo 14. La estructura de SiP₂O₇ podría obtenerse idealmente insertando átomos de O cerca de los enlaces Si-P y P-P, así como en la proximidad de los LP de los átomos de P.

La estructura de SiP₂, representada en la Figura 12.9b, nos revela un hecho trascendente: El átomo de Si está conectado octaédricamente a 6 átomos de P, mientras que los átomos de P están tri-conectados como cabría esperar de un pentel. Tanto la existencia de Si^[6] como la de Al^[6], serán discutidas a continuación y en el Capítulo 14.

La existencia de Si^[6] en SiP₂ (Figura 12.9b) es debida al carácter dador del átomo de Si hacia los átomos más electronegativos de P. Así, la transferencia de 4 e⁻ del átomo de Si a los 2 átomos de P, convertiría a éstos en pseudo-moléculas de Ψ -Cl₂. Esta interpretación justifica la existencia de pares P-P que se han unido con líneas rojas en la Figura 12.9c, así como la separación de las posiciones de Si y P en la estructura. La capa alabeada de pentágonos en SiP₂ (Figura 12.9c), pone de manifiesto que la coordinación octaédrica de SiP₆ impide la planaridad, que sí puede darse en las capas análogas del aluminato Ca₅[Al₆O₁₄] (Figura 12.9a) al contener solo tetraedros [TO₄]

El mineral johachidolita $\text{CaAl}^{[6]}[\text{B}_3\text{O}_7]$ [35] así como la fase a alta presión de $\text{SrAl}^{[6]}[\text{Al}^{[4]}_3\text{O}_7]$ [36] contienen un esqueleto $\Psi\text{-SiP}_2$ diferente al de $\text{Ca}_5[\text{Al}^{[4]}_6\text{O}_{14}]$. En $\text{SrAl}^{[6]}[\text{Al}^{[4]}_3\text{O}_7]$ (*Cmma*) existen tres átomos de Al cristalográficamente independientes: los átomos de Al(1) en 4c son $\text{Al}^{[6]}$ mientras que Al(2) y Al(3) situados en 4b y 8m respectivamente, son $\text{Al}^{[4]}$. Los doce átomos $\text{Al}^{[4]}$ forman redes planas compuestas por hexágonos y cuadrados en las que coexisten átomos de $\text{Al}^{[4]}$ tri- y tetra-conectados que satisfacen el concepto de Zintl-Klemm, tal como muestra la Figura 12.10.

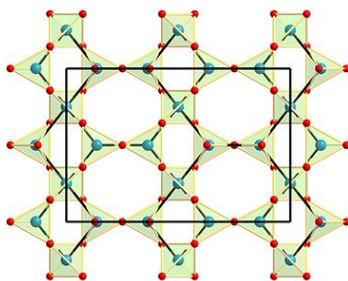


Figura 12.10.- Capa de tetraedros $[\text{AlO}_4]$ del compuesto $\text{SrAl}^{[6]}[\text{Al}^{[1;4]}\text{Al}_2^{[1;3]}\text{O}_7]$, que muestra la red de átomos **T** con estequiometría $\Psi\text{-SiP}_2$. Los átomos de Sr y de $\text{Al}^{[6]}$ se han omitido por claridad.

Así, los 4 átomos de Sr y los 4 átomos de $\text{Al}^{[6]}$ pueden donar 20 electrones a los 12 átomos de $\text{Al}^{[4]}$. De ellos, 16 e^- convertirían 8 Al en $\Psi\text{-P}$ (tri-conectados) y los 4 e^- restantes convertirían 4 Al en $\Psi\text{-Si}$ (tetra-conectados), con una estequiometría $\Psi\text{-SiP}_2$. Los átomos de O, localizados cerca de BP y LP producen la red tetraédrica de la Figura 12.10. Los cationes Sr^{2+} y Al^{3+} ($\text{Al}^{[6]}$) ocupan el espacio entre capas. Es importante resaltar que esa misma red existe en otra fase de SiP_2O_7 [37] y también coexiste, con la red tipo McMahan, en otras dos modificaciones de SiP_2O_7 [38, 39]. No creemos que tales similitudes puedan ser fortuitas.

12.7.2. Aluminatos en capas dobles: $\text{Ba}_3\text{Al}^{[6]}_2\text{Ti}[\text{Al}_8\text{O}_{18}]\text{O}_2$. Un esqueleto de Al con la estructura $\Psi\text{-SiP}$

$\text{Ba}_3\text{Al}^{[6]}_2\text{Ti}[\text{Al}^{[4]}_8\text{O}_{18}]\text{O}_2$ [30] y $\text{Pb}_3\text{Al}^{[6]}_2\text{Ge}[\text{Al}^{[4]}_8\text{O}_{18}]\text{O}_2$ [40] presentan una estructura laminar en cuyas capas los átomos **T** forman una red compuesta por hexágonos y cuadrados en la que la relación de átomos tri-/tetra-conectados = 1. Dicha red está representada en la Figura 12.11. Si consideramos el compuesto $\text{Pb}_3\text{Al}^{[6]}_2\text{Ge}[\text{Al}_8\text{O}_{18}]\text{O}_2$, los átomos de Pb, $\text{Al}^{[6]}$ y Ge podrían donar un total de $(3 \times 2) + (2 \times 3) + 4 = 16$ electrones.

De ellos, $4 e^-$ serían donados a los 2 átomos de O que no forman parte del polianión y los $12 e^-$ restantes serían transferidos a los 8 átomos de $Al^{[4]}$. De ellos, $4 e^-$ convertirían a 4 Al en Ψ -Si mientras que los otros 8 e^- convertirían a los otros 4 $Al^{[4]}$ en Ψ -P. El resultado final es un esqueleto de estequiometría Ψ -SiP. Aunque no se conoce ninguna fase de Zintl con esa estructura, el EZKC también explica la conectividad de los átomos de Al [40].

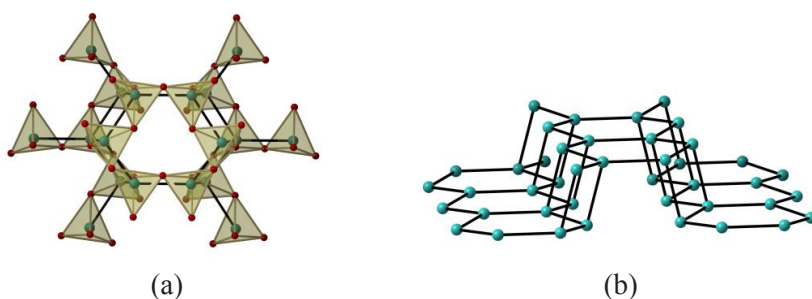


Figura 12.11. (a) Capa corrugada de tetraedros $[AlO_4]$ del compuesto $Pb_3Al^{[6]}_2Ge[Al_4^{[1; 4]}Al_4^{[1; 3]}O_{18}]O_2$. El esqueleto **T** posee estequiometría Ψ -SiP. (b) Vista lateral del mismo esqueleto de Al que muestra los átomos tri-conectados (Ψ -P) y los tetra-conectados (Ψ -Si). Los átomos de O se han omitido.

Como se muestra en la Figura 12.11b, el esqueleto de $Al^{[4]}$ puede describirse como dos escalas enfrentadas en forma de *acordeón*. Si las escalas estuvieran aisladas, los átomos de $Al^{[4]}$ estarían tri-conectados, pero las escalas al conectarse entre sí generan la tetra-conectividad necesaria de los átomos de Ψ -Si. Recordemos que tales escalas coinciden con las descritas en la fase de Zintl $SrAl_2$ y en Sb_2O_3 (*Pccn*) (Figura 10.12). La tetra-conectividad de los átomos de Ψ -Si genera cadenas de anillos hexagonales como si fueran fragmentos de una capa tipo grafeno.

12.7.3. Aluminatos en capas dobles: $K_2[Al_2Sb_2O_7]$. La subred $[AlSb]$ como un esqueleto Ψ -SiP

Uno de estos aluminatos, $K_2[Al_2Sb_2O_7]$ [41], se ha representado en la Figura 12.12. La subred de Al y Sb (Figura 12.12a) consiste en dobles capas hexagonales interconectadas. Las capas poseen una conformación en silla muy aplanada en la cual cada átomo (Al o Sb) se conecta a otros 3 de la especie contraria. La conexión entre las dos capas se realiza por medio de los átomos de Al que alcanzan así una tetra-conectividad en forma de

tetraedros invertidos (forma de paraguas) como muestra la Figura 12.12a. Por su parte, los átomos de Sb están tri-conectados en ambas capas.

La subred [SbAl] también satisface el concepto de Zintl-Klemm. Los 2 e⁻ de valencia de los átomos de K, transferidos a los 2 átomos de Al, transforman a éstos en Ψ-Si tetra-conectados mientras que los átomos de Sb quedan inalterados. Todos ellos (Al y Sb) forman un esqueleto de composición Ψ-SiP. Los 7 átomos de O se localizan cerca de los BP y de los LP ligados a los átomos de Sb.

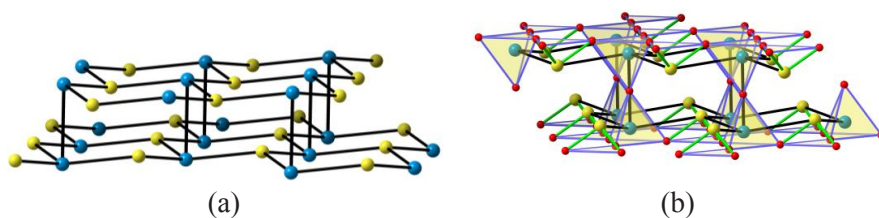


Figura 12.12. (a) La bicapa [Al₂Sb₂] del anión [Al₂Sb₂O₇]²⁻ en K₂[Al₂Sb₂O₇]. Los átomos de Al atoms (Ψ-Si) están tetra-conectados mientras que los átomos de Sb permanecen tri-conectados, como en los peneles. Al: azul, Sb: amarillo. (b) Los átomos de O están cerca de los enlaces Sb–Al y A–Al, dejando vacante la posición de los LP de los átomos de Sb. El anión [Al₂Sb₂O₇]²⁻ muestra la coordinación tetraédrica del Al y la coordinación piramidal del Sb. Los enlaces Sb-O se han dibujado con líneas verdes. Al: azul, Sb: ocre, O: rojo.

En la Figura 12.12b se han representado los poliedros de coordinación de los átomos de Sb y Al. Los átomos de Sb^[3] mantienen su estado formal de Sb(III), que hace que el compuesto tenga una “deficiencia” de oxígeno que hace que el cuarto vértice del tetraedro está ocupado por los pares libres (LP) de los átomos de Sb. En la Figura 12.12b pueden observarse los tetraedros [AlO₄] y las pirámides [(E)SbO₃] que manifiesta la equivalencia entre los átomos de O y LP establecida en el Capítulo 10.

La bicapa [Al₂Sb₂]²⁻ guarda semejanzas con el polianión de Zintl [Al₂Si₂]²⁻ en Ca[Al₂Si₂], si bien en este último caso todos los átomos están tetra-conectados. Ambos compuestos difieren, sin embargo, en que en K₂[Al₂Sb₂O₇], son los átomos de Al los que forman el tetraedro invertido, mientras que, en Ca[Al₂Si₂], los tetraedros invertidos están centrados por los átomos de Si. Los átomos de Al centran los tetraedros regulares. El enlace entre las capas dobles ha sido objeto de varios estudios y la distribución de los electrones de valencia en Ca[Al₂Si₂] es objeto de controversia [42-44].

También hay que destacar que la subred de Al en el corindón α -Al₂O₃ forma un esqueleto 3D en el que todos los tetraedros están invertidos [45]. Aunque esta observación no ha sido aún explicada, se podría especular con la relación que ese esqueleto pudiera tener con la dureza del corindón.

12.7.4. Aluminatos con capas complejas. La estructura de Sr₄Al^[6]₄[Al^[4]₁₀O₂₃]O₂

Sr₄Al^[6]₄[Al^[4]₁₀O₂₃]O₂ [46] posee una estructura compleja en la que coexisten átomos de Al^[4] y Al^[6]. La celdilla unidad (*Pnma*, *Z* = 2) contiene seis átomos de Al cristalográficamente independientes. Tres de ellos, Al(4), Al(5) y Al(6), un total de (4 + 2 + 2) = 8 son Al^[6], mientras que los átomos de Al(1), Al(2) y Al(3), un total de (8 + 8 + 4) = 20 son átomos tetraédricos Al^[4].

El esqueleto de Al, representado en la Figura 12.13a, está compuesto por dos bloques estructurales que se alternan a lo largo del eje *a* (eje horizontal). El primero de los bloques, aislado en la Figura 12.13b, está formando por grupos planos de los 8 Al^[6] octaédricos situados a *x* = 0, ½. El segundo bloque lo forman los átomos de Al^[4] que, cuando se conectan hasta 3.46 Å, originan el esqueleto de la Figura 12.13c. La diferencia entre ambos es evidente. Es importante resaltar que en el esqueleto tetraédrico de las Figuras 12.13c y 12.13d, 12 de los 20 átomos de Al^[4], [Al(1) y Al(3)], están penta-conectados mientras que los 8 átomos de Al(2) están bi-conectados.

La penta-coordinación de las especies Al(1) y Al(3) plantea un dilema: Si esos átomos se comportan como elementos de los grupos principales y forman 8-N enlaces, los átomos de Al necesitarían 5 electrones de valencia para la formación de esos 5 enlaces de (2c, 2e), y en esas circunstancias violarían tanto la regla del octete como la regla (8-N). Por el contrario, si suponemos que cada átomo de Al retiene sus 3 e⁻ de valencia, solo podría formar 3 enlaces. En ese caso, los electrones adicionales para formar los 5 enlaces deberían ser donados por los átomos dadores Al^[6] y Sr.

La interpretación de este esqueleto según el ZKC requiere admitir el carácter anfótero del Al. Así, los átomos de Al^[6] y de Sr donarían 40 e⁻. De ellos, 24 provienen de los 8 átomos Al^[6] octaédricos, [Al(4), Al(5) y Al(6)]. Los 16 e⁻ restantes, de los 8 átomos de Sr.

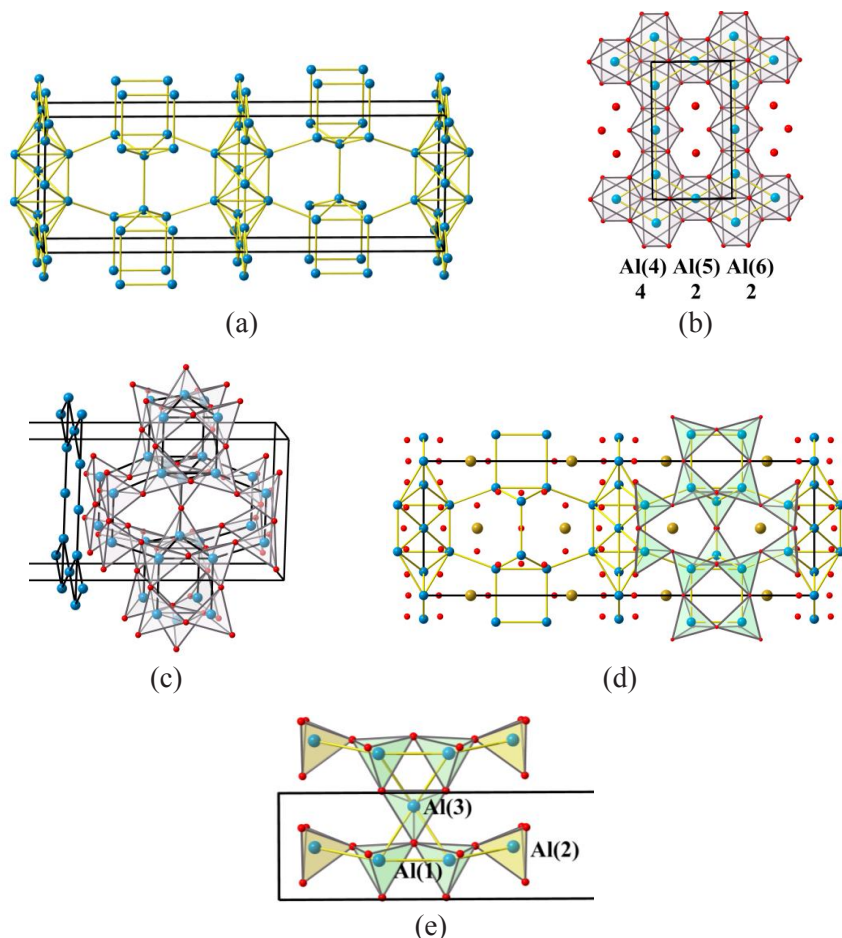


Figura 12.13. (a) Perspectiva, próxima al plano ac de la estructura en bloques del aluminato $\text{Sr}_4\text{Al}^{6l}_4[\text{Al}_{10}\text{O}_{23}]\text{O}_2$. Los átomos de Al^{6l} forman capas de octaedros a $x = 0$, $x = \frac{1}{2}$, una de los cuales se ha proyectado en (b). (c) Vista de $\frac{1}{2}$ de la celda unidad para mostrar la alternancia de los bloques tetraédricos y las capas octaédricas. En estas últimas se han omitido los átomos de O ya representados en (b). El esqueleto tetraédrico muestra la conectividad 5 y 2 de los átomos de Al. (d) Estructura completa, proyectada en el plano ab , en donde se han incluido los átomos de Sr. En la parte derecha se han dibujado los tetraedros AlO_4 . Cuando los átomos de Al(2) son incluidos en el bloque tetraédrico, éste queda flanqueado por dos capas planas de Al^{6l} . Los átomos de Al(2) son comunes a ambos bloques. Al: azul, O: rojo, Sr: ocre. (e) Proyección sobre el plano ac del esqueleto de Al^{4l} con el átomo de O(4) en el centro del triángulo formado por dos átomos Al(1) y uno de Al(3). Este átomo de O refleja el enlace de (3c, 2e) causante de la supra conectividad de 3 tetraedros que comparten un átomo de O.

De los 40 electrones donados, 8 son transferidos a los 4 átomos de O(5) coordinados únicamente a los átomos de Al^[6] y de Sr (O que no forman parte del esqueleto tetraédrico). Los 32 e⁻ restantes pueden ser donados al esqueleto de Al^[4] de la siguiente manera: 24 electrones donados a los 8 átomos biconectados de Al(2), les convierten en Ψ-S (3 e⁻ por átomo). Los 8 electrones restantes serían donados a los átomos de Al(1) y Al(3) (un total de 12 átomos Al^[4]).

Tal modelo de transferencia implicaría que cada uno de los átomos Al(1) y Al(3) aceptaría una carga de 0.666 e⁻ y la única forma de compartir esta carga fraccionaria es admitir la existencia de enlaces de (3c, 2e). De esta forma se satisface la regla del octete al tiempo que los átomos de Al forman 5 enlaces. Si nos fijamos en las posiciones de los átomos de O, vemos que 3 de ellos están situados cerca del punto medio de contactos Al–Al, unidos por enlaces de (2c, 2e) mientras que el átomo adicional de (O4) se sitúa en el centro de un triángulo [OAl₃] formado por dos átomos de Al(1) y uno de Al(3), triángulo resaltado en la Figura 12.13e. Ese átomo de O(4) se sitúa en el centro del triángulo para capturar los 2 e⁻ comunes a los 3 átomos de Al. O(4) es, pues, común a tres tetraedros [AlO₄], como muestra la Figura 12.13e.

A los compuestos que poseen átomos de O compartidos por más de dos tetraedros se les denomina “*supraconectados*” (*overlinked*) [2] y su contenido en O es menor que en los aluminatos cuyos átomos de O están compartidos por dos tetraedros [AlO₄]. El átomo central Al(3) completa su penta-conectividad formando dos enlaces adicionales de (2c, 2e).

12.8. TECTOALUMINATOS: SUBDIVIDIDOS DE ACUERDO CON SU CONECTIVIDAD

Todos los aluminatos en los que los tetraedros [TO₄] forman redes tridimensionales (*D* = 3) se denominan tectoaluminatos, a los cuales aplicaremos la nomenclatura establecida para los tectosilicatos [9, 47].

Muchos de ellos contienen únicamente grupos [TO₄] tetra-conectados, en los que cada átomo de O de la red se une a dos átomos T. Como consecuencia, la relación entre átomos de O y átomos T presentes en la celdilla unidad (uc) es $z = \sum_{uc} n(O) / \sum_{uc} n(T) = 2$. Para estos compuestos se ha propuesto el término de tectoaluminatos “*completamente conectados*” (en inglés, “fully linked”).

Un número menor de tectoaluminatos contienen grupos [TO₄] que se unen a menos de cuatro tetraedros, es decir, que contienen tetraedros tri-conectados (Q³) y, muy raramente, Q² o Q¹. Estos aluminatos contienen necesariamente átomos de O no compartidos por 2 átomos de Al, por lo que la relación

atómica z es mayor que 2. Para ellos se ha sugerido el término tectoaluminatos “*infraconectados*” (en inglés, “underlinked”). Por último, aquellos aluminatos que poseen átomos de O comunes a más de dos tetraedros $[\text{TO}_4]$ reciben el nombre de tectoaluminatos “*supraconectados*” (en inglés, “overlinked”) y presentan una relación atómica $z < 2$. La estructura of $\text{Sr}_4\text{Al}^{[6]}_4[\text{Al}^{[4]}_{10}\text{O}_{23}]\text{O}_2$ discutida en la sección anterior pertenece a este grupo.

12.8.1. Tectoaluminatos completamente conectados

Existen varios aluminatos ternarios con estructuras tipo cristobalita y tridymita rellenas. En estas estructuras, la subred de Al, convertida en Ψ -Si, adopta la estructura tipo diamante o tipo lonsdaleita. El esqueleto $[\text{AlO}_2]^-$ de los compuestos $A[\text{AlO}_2]$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ y Tl) es tipo cristobalita y en los compuestos $A[\text{Al}_2\text{O}_4]$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$ y Pb) la red tetraédrica es tipo tridymita. Ambos tipos estructurales (Figura 12.14) obedecen el EZKC y se explican por la transferencia de los electrones de valencia de los átomos A a los átomos de Al, transformándolos en Ψ -Si. Los átomos de O, cerca del punto medio de los enlaces Al–Al, dan lugar a tetraedros $[\text{AlO}_4]$.

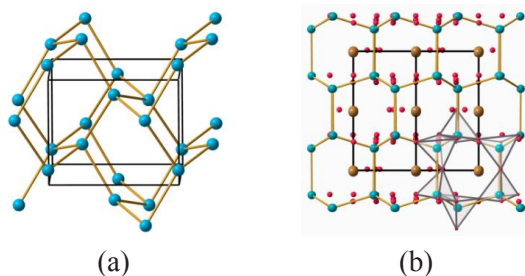


Figura 12.14. (a) Esqueleto diamantoido tetra-conectado de los átomos de $\text{Al}^{[4]}$ en LiAlO_2 que forman una red tipo cristobalita rellena. (b) Esqueleto de $\text{Al}^{[4]}$ tipo tridymita rellena en SrAl_2O_4 .

La estructura de $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ ($P2_1/n$) [48], representada en la Figura 12.15a, difiere de las tridymitas rellenas. Este compuesto fue sintetizado en el laboratorio pero posteriormente se encontró como mineral natural (*krotita*) en un meteorito. También se han obtenido otros polimorfos, con la misma composición, a presiones moderadas. Sus esqueletos de Al también están tetra-conectados, pero en lugar de formar hexágonos, como en el silicio hexagonal, las estructuras contienen cuadrados, hexágonos y octógonos. Su esqueleto se asemeja a la recurrente subestructura $[\text{AIP}]$ de la variscita, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [49]. Ambos esqueletos están representados en la Figura 12.15. Las subredes de Ψ -Si y de $[\text{AIP}]$ forman estructuras tetra-conectadas porque tanto Ψ -Si como la subred $[\text{III-V}]$ de los

cationes del óxido, se comportan como tetrales. Recordemos que en la berlinita (AlPO_4), la subestructura $[\text{AlP}]$ es tipo cuarzo (SiO_2) y que el compuesto binario AlP es tipo blenda (Si), como vimos en el Capítulo 9.

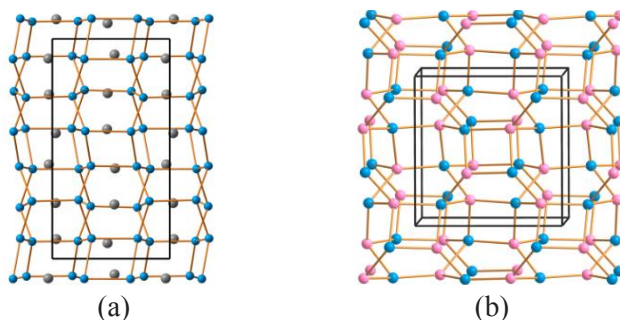


Figura 12.15. (a) Subred de átomos de Al ($\Psi\text{-Si}$) en $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ ($P2_1/n$) similar al esqueleto $[\text{AlP}]$ de la variscita $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b). Ambos esqueletos están tetra-conectados como corresponde al $\Psi\text{-Si}$ y a un esqueleto III-V. Los átomos de O y las moléculas de H_2O se han omitido. Ca: gris, Al: azul, P: violeta. Modificado de [6]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

En $\text{Cs}[\text{AlTiO}_4]$ [50] los átomos de Al y Ti ocupan aleatoriamente la misma posición cristalográfica y todos ellos **T** (Al y Ti) están tetra-conectados. De acuerdo con el ZKC, el átomo de Cs donaría un electrón al átomo de Al, convirtiéndolo en $\Psi\text{-Si}$ (Grupo 14) que, junto con los átomos de Ti (Grupo 4), forman el esqueleto tetra-conectado. Esta red es idéntica a la de ($\Psi\text{-Si}$) en la fase de Zintl SrAl_2 , profusamente analizada en el texto (ver Figuras 12.16a y 12.16b). Es interesante mencionar que en dicho artículo [50], se resalta la inusual coordinación tetraédrica de los átomos de Ti.

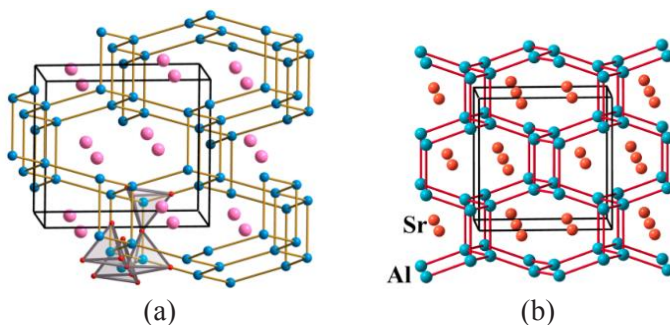


Figura 12.16. (a) Estructura del anión $[\text{AlTiO}_4]^-$ en $\text{Cs}[\text{AlTiO}_4]$. La cesión de un electrón del Cs al átomo de Al convierte subred $[\text{Al/Ti}]$ en $\Psi\text{-}[\text{SiTi}]$ formando un esqueleto tetra-conectado propio del grupo 14. (Al/Ti): azul, Cs: rosa. (b) esqueleto de Al en SrAl_2 . Al: azul, Sr: ocre.

12.8.2. La subred de Al en $\text{Sr}_7[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}$

Los compuestos $\text{Sr}_7[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}$ (*P3*) [51] y $\text{Sr}_6\text{Bi}_2[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}_3$ (*R3*) [52] tienen subredes de Al comparables. La de $\text{Sr}_7[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}$ está proyectada a lo largo del eje *c* en la Figura 12.17a. La estructura tridimensional está formada por capas muy corrugadas que, en proyección, tienen cierta semejanza con las redes planas tipo *Kagomé* que forman parte de las espinelas, una de la cuales está representada en Figura 14.17b.

La causa de la rugosidad de las capas en $\text{Sr}_7[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}$ está en que dichas capas forman parte de una estructura 3D de la que no pueden extraerse redes planas. La falta de planaridad es consecuencia de los grupos triangulares pequeños, centrados en $(1/3, 0)$ y $(2/3, 0)$ en la Figura 14.17a. Estos grupos triangulares (aislados en la Figura 12.17c) son hélices trigonales infinitas, paralelas al eje *c*, que hacen imposible la extracción de redes planas.

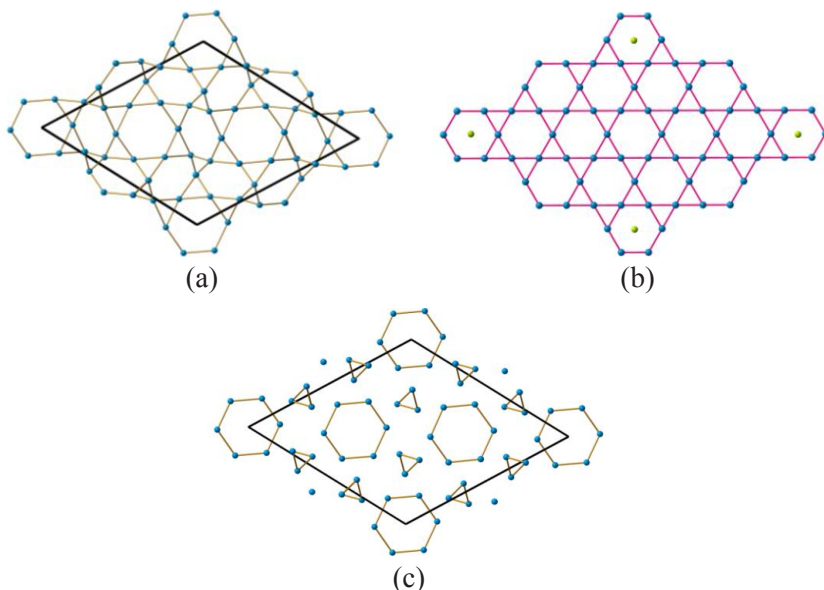


Figura 12.17. (a) Proyección en el plano *ab* de la estructura 3D tetra-conectada de Al en $\text{Sr}_7[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\text{O}$. La estructura está compuesta por planchas corrugadas tipo *Kagomé*, en analogía con las redes planas de la estructura espinela. La falta de planaridad se debe a la presencia de hélices triangulares infinitas, centradas en $(x = 1/3, y = 0)$; $(x = 2/3, y = 0)$, semejantes a las de Si en el cuarzo. (b) Red plana **3.6.3.6** (tipo *Kagomé*) del esqueleto de Al en las espinelas. En cuatro de los hexágonos regulares se ha dibujado un átomo ficticio (gris) para marcar el origen de la celda unidad equivalente a la representada en (a). (c) Proyección de la estructura en la que se han separado las hélices trigonales.

Por ello, este aluminato se pueden describir como el intercrecimiento de 6 bloques de $\text{Sr}[\text{Al}_2\text{O}_4] \equiv \text{Sr}_6[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]$ (estequiometría tipo espinela), con uno de SrO . En el esqueleto de Al, de la Figura 12.17a, los átomos de Al están tetra-conectados, en lugar de adoptar la hexa-conectividad de los esqueletos de Al en las espinelas (ver Figura 6.8b) y esa tetra-conectividad es consistente con el ZKC, ya que la transferencia de $2e^-$ de los 6 átomos de Sr a los 12 átomos de Al, los convierte en $\Psi\text{-Si}$. Sin embargo, al mismo tiempo, los compuestos tratan de preservar, al menos en parte, la geometría de las redes planas de la espinela $\text{Mg}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ (Figura 12.17b).

Podríamos concluir diciendo que, ante la imposibilidad de formar una estructura espinela de fórmula $\text{Sr}[\text{Al}_2\text{O}_4]$, el compuesto adopta un compromiso entre la propia espinela (Al hexa-conectados) y otra estructura tetra-conectada, característica del $\Psi\text{-Si}$. La red de Al muestra reminiscencias tanto de la estructura del cuarzo (hélices trigonales infinitas), como de la espinela en forma de redes Kagomé muy deformadas.

12.8.3. Tectoaluminatos infraconectados (underlinked)

$\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{O}_5]\text{Cl}_2$ [53] es un compuesto con este tipo de conectividad. La relación O:Al es $z = 2.5$ y su estructura, representada en la Figura 12.18a, también satisface el EZKC: los dos átomos de Cl aceptarían dos de los seis electrones donados por los átomos de Sr. Los cuatro e^- restantes, serían transferidos a los 2 átomos de Al, convirtiéndolos en $\Psi\text{-P}$. El resultado es un esqueleto 3D de átomos de Al tri-conectados, propio de los penteles.

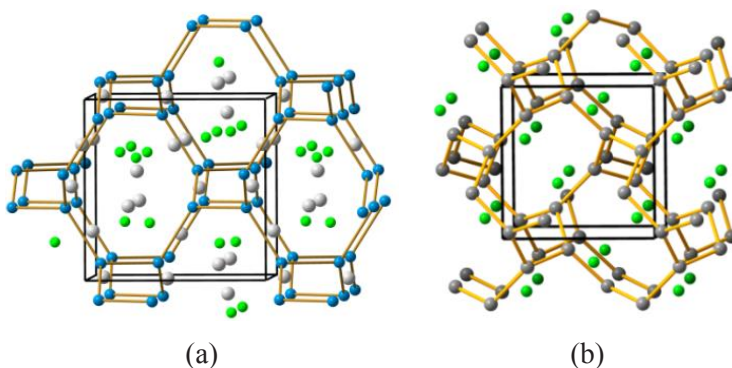


Figura 12.18. (a) Esqueleto T del compuesto $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{O}_5]\text{Cl}_2$. La transferencia de 4 electrones desde el Sr a Al_2 convierte a éstos en la red tri-conectada de $\Psi\text{-P}$. El tercer átomo de Sr es neutralizado por 2 átomos de Cl. Al: azul, Sr: gris, Cl: verde brillante. (b) Esqueleto similar de Si ($\Psi\text{-P}$) en SrSi_2 , Si: gris, Sr: verde.

Los átomos de O, próximos a los BP y LP, producen un esqueleto $[\text{TO}_4]$ semejante al de Si (Ψ -P) en la fase de Zintl SrSi_2 , representado en la Figura 12.18b (ver también Figura 9.11) y más aún al de la fase HP/HT del N_2 discutida en los Capítulos 8 y 9 (Figura 8.13).

Otros tectoaluminatos infraconectados son $\text{Ca}_{12}[\text{Al}_{14}\text{O}_{32}]\text{O}$ (mayenita) [54] y el análogo $\text{Ca}_{12}[\text{Al}_{14}\text{O}_{32}]\text{F}_2$ [55] en los que el EZKC explica la conectividad de los átomos de Al. Los 12 átomos de Ca pueden donar 24 e^- . Dos de ellos neutralizarían los aniones aislados O^{2-} o 2 F^- que no forman parte del esqueleto de $\text{Al}^{[4]}$. Los 22 e^- restantes, donados a los 14 átomos de Al, convierten a 6 de ellos en Ψ -Si (6 e^-) y a los otros 8 en Ψ -P (16 e^-). El esqueleto resultante es muy complejo con átomos tri- y tetra-conectados en proporción 4:3, es decir, una subred Ψ - Si_3P_4 . Aunque no se conoce ninguna fase de Zintl con esa estructura, la conectividad coincide con la del análogo C_3N_4 .

12.8.4. Tectoaluminatos supra-conectados (overlinked)

Entre estos compuestos se encuentran $\text{Ca}[\text{Al}_4\text{O}_7]$ [56] y $\text{Sr}[\text{Al}_4\text{O}_7]$ [57]. El primero es el mineral grossita ($C2/c$, $Z = 4$) y posee 2 átomos de Al cristalográficamente independientes. Su esqueleto de Al está representado en la Figura 12.19a, donde puede verse que la mitad de los átomos de Al, 8 Al(1) están penta-conectados, mientras que la otra mitad, 8 Al(2) están hexa-conectados. Puesto que los átomos de Ca solo pueden transferir 8 e^- por celdilla unidad, no todos los átomos de Al pueden recibir los electrones necesarios para convertirse en Ψ -Si. Por lo tanto, en estos compuestos, los electrones transferidos se distribuyen entre todos los átomos de Al, los cuales tienen que adoptar conectividades mayores que 4.

Así, el esqueleto de la Figura 12.19a se ha construido conectando los átomos de Al a distancias menores de 3.30 Å, dando lugar a la penta-conectividad de Al(1) y a la hexa-conectividad de Al(2). Lo importante es que estas conectividades ocurren entre átomos de $\text{Al}^{[4]}$. Ambos hechos pueden racionalizarse si tenemos en cuenta la localización de los átomos de O. Para ello, hemos separado la bicapa central de la Figura 12.19a y la hemos proyectado, en la Figura 12.19b, en un plano perpendicular al de la Figura 12.19a.

Los tetraedros AlO_4 se han dibujado en la parte derecha de la Figura 12.19b mientras que en la parte izquierda se ha mantenido visible el esqueleto de Al, en su mayor parte desprovisto de átomos de O. Ambas partes se conectan por una franja que se ha separado en la Figura 12.19c. Este fragmento conector es una escala en forma de *acordeón* cuyas dimensiones (4.08×2.89 Å) reproducen parte de la estructura de fcc-Al ($a = 4.04$, $d = 2.86$ Å).

Volviendo a la Figura 12.19d, podemos ver que los átomos de Al(1) están rodeados por tres átomos de O (esferas rojas) próximos al punto medio de los tres contactos Al...Al, como si tres electrones del aluminio estuvieran formado tres enlaces dirigidos de (2c, 2e). Los otros dos contactos se producen con dos átomos pertenecientes a un triángulo [Al₃] que está centrado por un átomo de O y representado por una esfera amarilla gruesa en la Figura 12.19b. Este átomo de O que está, pues, compartido por los 3 átomos de Al y jugaría el papel de 2 e⁻, localizados en el centro del triángulo [Al₃], que estarían involucrados en un enlace de (3c, 2e). El resultado es que este átomo de O está compartido por 3 tetraedros como muestra la parte inferior izquierda de la Figura 12.19b. Estos electrones completarían el octete de los átomos de Al en cada tetraedro [AlO₄].

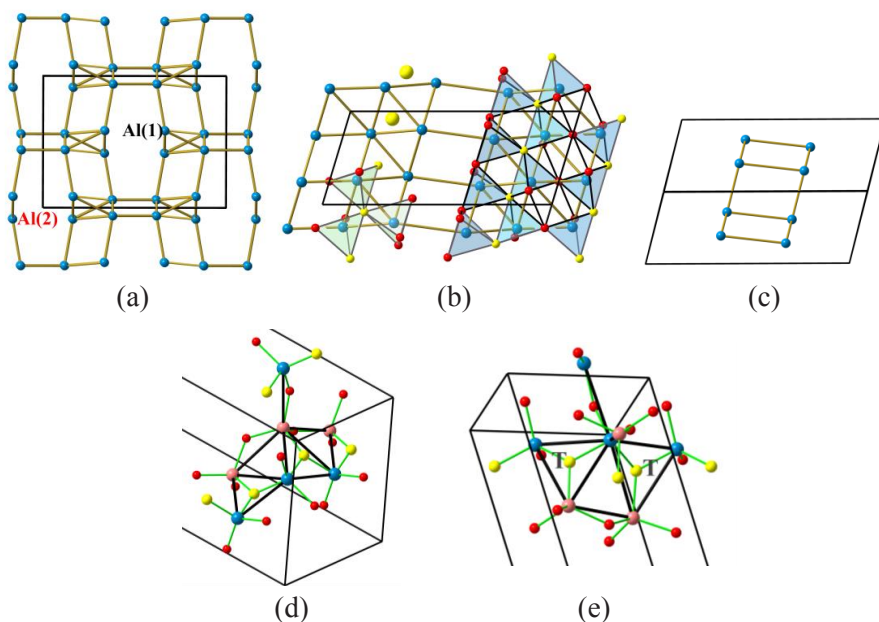


Figura 12.19. (a) Esqueleto supra conectado de Al en Ca[Al₄O₇] estable a presión ambiente. La Figura muestra los dos átomos de Al^[4] cristalográficamente independientes. Al(1) penta-conectado y Al(2) hexa-conectado. (b) Capa central de la Figura (a) proyectada en un plano perpendicular al de (a). (c) Parte central de la Figura (b) formada por fragmentos de fcc-Al. (d) Un átomo de Al(1) (rosa) conectado a otros 2 Al(1) + 3 Al(2) (azul). (e) Un átomo de Al(2) (azul) hexa-conectado a 3 Al(2) y 3 Al(1). El dibujo se ha proyectado a lo largo de la línea Al(1)–Al(2). Como en (b) los átomos de O(4) comunes a tres tetraedros [AlO₄] se han representado como esferas amarillas etiquetadas como T. Al(1): rosa, Al(2): azul, O: rojo, O(4): amarillo.

La penta-conectividad de los átomos de Al(1) se muestra en la Figura 12.19d, y la hexa-conectividad de los átomos de Al(2) en la Figura 12.19e. Los seis contactos Al \cdots Al en los que participan los átomos de Al(2) se distribuyen de la manera siguiente: Dos contactos Al \cdots Al están conectados, cada uno, por un átomo de O puente; los otros cuatro forman parte de dos triángulos [Al₃], cada uno de ellos centrado por un átomo de O(4) como muestra la Figura 12.19e. De esa forma, los átomos de Al(2) completan su octete.

Puesto que en el triángulo Al₃O se forma un enlace de (3c, 2e) cada átomo de Al(1) posee 2 contactos Al \cdots Al, y cada uno contribuye con $2e/3c = 0.666 e^-$ por centro, la carga formal de cada átomo de Al(1) sería de $3.666 e^-$ [$3 \times 1 e^-$ de los enlaces 2c, 2e + $0.666 e^-$ del enlace 3c, 2e]. Por su parte, la carga de los átomos de Al(2) sería de $3.333 e^-$ [$(2 \times 1 e^-$ de cada enlace de (2c, 2e) más $2 \times 0.666 e^-$ de los enlaces de (3c, 2e)].

Si sumamos la carga extra de los átomos de Al ($8 \times 0.666 e^- + 8 \times 0.333 e^-$) obtenemos los 8 electrones transferidos por los 4 átomos de Ca. Como ya hemos discutido anteriormente, la presencia de oxígenos comunes a más de dos tetraedros es consecuencia de una relación $z = \sum_{\text{ic}} n(\text{O}) / \sum_{\text{ic}} n(\text{T}) < 2$.

12.9. COORDINATION OCTAÉDRICA VERSUS TETRAÉDRICA EN EL ALUMINIO

12.9.1. El carácter anfótero del aluminio en el estado sólido

En las secciones anteriores hemos descrito varios aluminatos en los que coexistían átomos de Al^[6], considerados como “*dadores de electrones*”, y átomos de Al^[4] que se comportan como “*aceptores de electrones*”. Esta dualidad se interpretó como una evidencia del carácter anfótero del aluminio. Algunos compuestos que poseen átomos de Al con ambos tipos de poliedros de coordinación están recogidos en la Tabla 12.1, seguidos de los óxidos que poseen solamente Al^[6].

En un grupo de compuestos que comprende los minerales crisoberilo Al^[6]₂[BeO₄] [58], Al^[6]₂[Ge₂O₇] [59], NaAl^[6][P₂O₇] [60], Cs₂Al^[6][P₃O₁₀] [61], LiAl^[6][P₄O₁₂] [62] y Al^[6][PO₃]₃ [63], el aluminio es el elemento menos electronegativo entre los cationes y en todos ellos, los átomos de Al^[6] actúan como dadores, y los átomos más electronegativos, Be, Ge y P actúan como aceptores, convirtiéndose en los pseudo-átomos que forman los esqueletos tetraédricos [TO₄] (ver Tabla 12.1)

Tabla 12.1. Compuestos que contienen Al^[6]

Compuestos estables a presión ambiente en los que coexisten Al^[6] y Al^[4]	
SrTi ₃ Al ^[6] ₆ [AlO ₄] ₂ O ₁₁ A ₃ Al ^[6] ₂ [AlO ₄] ₃ (A = Y, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Lu) BaAl ^[6] ₂ Ti[Al ₄ O ₁₀]O ₂ Ba ₃ Al ^[6] ₂ Ti[Al ₈ O ₁₈]O ₂ Pb ₃ Al ^[6] ₂ Ge[Al ₈ O ₁₈]O ₂ Sr ₄ Al ^[6] ₄ [Al ^[4] ₁₀ O ₂₃]O ₂	Monoaluminato (Ψ-Ar) Monoaluminato (Ψ-Ar) Aluminato laminar (Ψ-P) Aluminato laminar (Ψ-SiP) Aluminato laminar (Ψ-SiP) Aluminato laminar supra conectado
Al^[6] en presencia de elementos más electronegativos del Bloque p	
Al ^[6] ₂ [BeO ₄] Al ^[6] ₂ [Ge ₂ O ₇] NaAl ^[6] [P ₂ O ₇] Cs ₂ Al ^[6] [P ₃ O ₁₀] LiAl ^[6] [P ₄ O ₁₂] Al ^[6] [PO ₃] ₃ Al ^[6] ₄ [P ₄ O ₁₂] ₃	Monoberilato (Ψ-Ne) Oligogermanato (Ψ-Cl ₂) Oligofosfato (Ψ-Cl ₂) Oligofosfato (Ψ-SCl ₂) Fosfato en cadena (Ψ-S _∞) Fosfato en cadena (Ψ-S _∞) Fosfato en anillo (Ψ-S ₄)
Al^[6] en presencia de boro	
Ni ₂ Al ^[6] [BO ₃] ₂ O ₂ NdAl ^[6] ₃ [BO ₃] ₄ Al ^[6] ₆ [BO ₃] ₅ F ₃	Ortoborato Ortoborato Ortoborato
Al^[6] en presencia de elementos de transición	
A ₆ Al ^[6] O ₂ (A = Cu, Ag) Al ^[6] W ^[6] O ₄ Al ^[6] ₂ Ti ^[6] O ₅ Fe ^[6] Al ^[6] Ti ^[6] O ₅	Redes planas 3 ⁶ de <i>fcc</i> -Al Fragmentos de <i>fcc</i> -Al Fragmentos de <i>fcc</i> -Al Fragmentos de <i>fcc</i> -Al
Compuestos con Al^[6] a altas presiones	
AAI ^[6] O ₂ (A = Li, Na) Ca ₂ Al ^[6] [AlO ₃] ₂ O ₂ SrAl ^[6] [Al ₃ O ₇]	Redes planas 3 ⁶ de <i>fcc</i> -Al Aluminato en cadena (Ψ-S) Aluminato laminar (Ψ-SiP ₂)
Al^[6] en compuestos derivados de la β-alumina	
NaAl ^[6] ₆ O ₁₇ NaAl ^[6] ₂₃ O ₃₅ MgAl ^[6] ₂₆ O ₄₀ AAI ^[6] ₁₁ O ₁₇ (A = Ca, Sr, Pb)	β-alumina β-alumina β-alumina β-alumina
Al^[6] en presencia de metals electropositivos	
AAI ^[6] O ₃ (A = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho) SrLa ₂ Al ^[6] ₂ O ₇ Nd ₂ Al ^[6] O ₃ N CaSmAl ^[6] O ₄	Perovskita Intercrecimiento de 2 LaAl ^[6] O ₃ (perovskita) + SrO Intercrecimiento de NdAl ^[6] O ₃ + NdN Intercrecimiento de SmAl ^[6] O ₃ + CaO

En $\text{Al}^{[6]}_2[\text{BeO}_4]$, sin embargo, esta transferencia se produce a pesar de que Al y Be poseen electronegatividades similares. Cuando el boro es uno de los elementos que acompaña al aluminio, los átomos de $\text{Al}^{[6]}$ donarían sus electrones a los átomos de B, ocasionando la formación de aniones triangulares $[\text{BO}_3]^{3-}$ que son, a su vez, fragmentos de la estructura del óxido B_2O_3 .

Cuando los cationes que coexisten con el Al tienen una electronegatividad similar, no sería de esperar ninguna transferencia de carga entre ellos y, de acuerdo con esa hipótesis, en sus estructuras se podrían encontrar fragmentos de los correspondientes “*metales padre*”. Esto ocurre en óxidos mixtos de elementos de transición y aluminio, en cuyas estructuras se pueden reconocer fragmentos de fcc-Al, bcc-Fe, bcc-W, o hcp-Ti. Recordemos las estructuras tipo delafossita descritas en el Capítulo 6.

Otro grupo de compuestos con $\text{Al}^{[6]}$ está formado por las fases de alta presión de compuestos que, a presión ambiente, contienen $\text{Al}^{[4]}$. Dos de estos compuestos, $\text{Li}[\text{AlO}_2]$ [64] y $\text{Na}[\text{AlO}_2]$ [65], son cristobalitas rellenas a presión ambiente y se transforman a alta presión en estructuras tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$, que fueron descritas en el Capítulo 6.

12.9.2. Las perovskitas $(RE)\text{AlO}_3$

Las perovskitas $(RE)\text{AlO}_3$ ($RE = \text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy}$ y Ho) constituyen un grupo de compuestos con átomos de $\text{Al}^{[6]}$. Las perovskitas se han estudiado con profusión pero, hasta donde sabemos, no existe ninguna explicación satisfactoria de su estructura. Las perovskitas ABO_3 se suelen describir como una red fcc formada conjuntamente por los aniones formales O^{2-} y los cationes A^{n+} . Los cationes B^{m+} ocupan $1/4$ de las posiciones octaédricas en ese ordenamiento fcc.

Como vimos en el Capítulo 7 [66] las subestructuras cationicas de las perovskitas LnAlO_3 mantienen la topología (tipo CsCl) y también las dimensiones de las correspondientes aleaciones LnAl . Así, las perovskitas pueden considerarse, de hecho, aleaciones reales rellenas de O. A pesar de la existencia de átomos de $\text{Al}^{[6]}$, creemos que estas estructuras también pueden describirse racionalmente aplicando el EZKC. En LnAlO_3 , el Al forma una red cúbica simple. Si suponemos que cada átomo de Ln dona sus tres electrones de valencia a los átomos de Al, éstos se convertirían en $\Psi\text{-S}$.

La conectividad de esta estructura puede explicarse si admitimos que cada átomo de Al ($\Psi\text{-S}$) contribuye con un electrón a los 6 enlaces (2c, 2e) entre átomos de $\Psi\text{-S}$. Si en esa estructura cúbica simple, los átomos de O se situaran próximos a los BP generarían la coordinación octaédrica de los

átomos de Al (Ψ -S). Por lo tanto, la estructura de las perovskitas también puede verse como una red tipo Ψ -TeO₃ rellena con los cationes *A* que serían los responsables de la conversión de los átomos de Al en Ψ -S. Recordemos que en el Capítulo 8 vimos que a $P > 162$ GPa [67], el S adopta una estructura romboédrica tipo β -Po ($a = 2.07$, $\alpha = 76^\circ$).

Este es el momento de recordar la constancia observada en las distancias M–M en los óxidos de un metal dado. Las estructuras de espinelas y delafossitas, representadas en las Figuras 6.8 y 6.9 en el Capítulo 6 son ejemplo de este comportamiento. Es ahora cuando los dos picos observados en la distribución de distancias en los óxidos de Al, en la Figura 4.10b [68], adquiere todo su sentido porque nos muestra el carácter anfótero del Al. El máximo centrado a 2.86 Å da cuenta de las distancias Al–Al en compuestos con cationes dadores Al^[6] como en las delafossitas (Figura 6.9), mientras que el máximo centrado a 3.30 Å da cuenta de las distancias Al–Al en los esqueletos con Al^[4], como en SrAl₂O₄ (Figura 12.14b).

Hemos visto que algunas estructuras como CaAl₄O₇ y Sr₄Al₁₄O₂₅ son difíciles de interpretar aplicando el EZKC. Estas dificultades pueden estar relacionadas con el bajo número de átomos dadores, impidiendo así la transformación de la subred del Al en las de otros Ψ -átomos del Bloque *p*. No obstante, creemos que la mayoría de los compuestos estudiados aquí se comprenden mejor a la luz de los viejos conceptos que hemos manejado y no en función de la relación de radios iónicos. Queremos finalizar este Capítulo, diciendo que este modelo es aplicable a otras familias de compuestos, como por ejemplo, galatos, boratos, silicatos y fosfatos. Los silicatos serán estudiados en los próximos Capítulos 13 y 14.

RESUMEN

Las estructuras de los aluminatos son reinterpretadas en base al Concepto Extendido de Zintl-Klemm y la regla del octete de Pearson. En los aluminatos de metales muy electropositivos (alcalinos, alcalinotérreos y tierras raras), los átomos de Al forman esqueletos tridimensionales, que pueden interpretarse como si los átomos de Al se comportaran como polianiones de Zintl. De hecho, en cualquier aluminato, como por ejemplo KAlO₂, subyace una fase de Zintl como KAl en la cual, los átomos de Al, convertidos en Ψ -Si adoptan una estructura tetra-conectada tipo diamante. Los átomos de O se localizan próximos a los 4 hipotéticos enlaces Al–Al, dando lugar a una coordinación tetraédrica [AlO₄]. En algunos compuestos, los átomos de Al^[4] coexisten con átomos octaédricos Al^[6] de

forma que los átomos de Al muestran su carácter anfótero. Los átomos de Al^[6] (bases) donan sus electrones a los átomos de Al^[4] (ácidos), los cuales forman esqueletos que satisfacen el concepto de Zintl-Klemm. La esfera de coordinación del aluminio no es pues función del radio iónico de los cationes Al³⁺, sino que depende de la naturaleza de otros cationes que les acompañan en la estructura.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wells A. F. (1977) *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*. New York.
- [2] Liebau F. (1985) *Structural Chemistry of Silicates*. Springer: Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-50076-3>
- [3] Durif A. (1995) *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*. Springer Science + Business Media: New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9894-4>
- [4] Parthé E. and Engel N. (1986) Relations between tetrahedron connections and compositions for structures with tetrahedral anion complexes. *Acta Cryst. B* **42**, 538-544. <https://doi.org/10.1107/S0108768186097732>
- [5] Parthé E. and Chabot B. (1990) Classification of structures with anionic tetrahedron complexes using valence-electron criteria. *Acta Cryst. B* **46**, 7-23. <https://doi.org/10.1107/S0108768189008074>
- [6] Santamaría-Pérez D. and Vegas A. (2003) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. I. The structures of ternary aluminates. *Acta Cryst. B* **59**, 305-323. <https://doi.org/10.1107/S0108768103005615>
- [7] Santamaría-Pérez D., Vegas A. and Liebau F. (2005) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. II. The structures of silicates. *Struct. Bond.* **118**, 121-177. <https://doi.org/10.1007/b137470>
- [8] Santamaría-Pérez D. (2005). Ph.D. Thesis, Universidad Carlos III, Leganés, Madrid, Spain. <http://hdl.handle.net/10261/11428>
- [9] Lima de Faria J., Hellner E., Liebau F., Makovicky E. and Parthé E. (1990) Nomenclature of Inorganic Structure Types. Report of the International Union of Crystallography Commission on Crystallographic Nomenclature Subcommittee on the Nomenclature of Inorganic Structure Types. *Acta Cryst. A* **46**, 1-11. <https://doi.org/10.1107/S0108767389008834>
- [10] Hoppe R. and König H. (1977) Zur Kristallstruktur von β -Li₅AlO₄. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 211-217. <https://doi.org/10.1002/zaac.19774300119>

- [11] Barker M.G., Gadd P.G. and Begley M.J. (1984) Identification and characterisation of three novel compounds in the sodium–aluminium–oxygen system. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1139-1146. <https://doi.org/10.1039/DT9840001139>
- [12] Strunk M. and Müller-Buschbaum H. (1993) Zur kristallstruktur von SrAl₈Ti₃O₁₉. *J. Alloys Comp.* **198**, 101-104. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90151-C](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90151-C)
- [13] Simon, A. and Borrmann H. (1988) The Structures of Perchloric Acid, HClO₄, and Its Anhydride, Cl₂O₇. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 1339-1341. <https://doi.org/10.1002/anie.198813391>
- [14] Griesfeller F., Koehler J. and Hoppe R. (1983) Das erste Oligo-Oxo-Aluminat: Na₁₄[Al₄O₁₃]. *Z. anorg. allg. Chem.* **507**, 155-162. <https://doi.org/10.1002/zaac.19835071219>
- [15] Kniep R., Korte L. and Mootz D. (1983) Kristallstrukturell von Verbindungen A₂X₂ (A=S, Se; X = Cl, Br) / Crystal Structures of Compounds A₂X₂ (A=S, Se; X=Cl, Br) *Z. Naturforsch. B* **38**, 1-6. <https://doi.org/10.1515/znb-1983-0102>
- [16] von Schnering H.G., Wittmann M. and Sommer D. (1984) Zur Chemie un Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **510**, 61-71. <https://doi.org/10.1002/zaac.19845100310>
- [17] Schläger M. and Hoppe R. (1994). Darstellung und Kristallstruktur von K₆(Al₂O₆) und Rb₆(Al₂O₆). *Z. anorg. allg. Chem.*, **620**, 882-887. <https://doi.org/10.1002/zaac.19946200522>
- [18] Hoppe R. and Müller H.P. (1990) A new cesium-aluminate: Cs₆[Al₂O₆] *Solid State Ionics* **43**, 23-30. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90466-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90466-5)
- [19] Beyer H. (1967). Verfeinerung der Kristallstruktur von Tellurit, dem rhombischen TeO₂. *Z. Kristallogr.* **124**, 228-237. <https://doi.org/10.1524/zkri.1967.124.3.228>
- [20] Spencer J.R., Jessup K.L., McGrath M.A., Ballester G.E. and Yelle R. (2000) Discovery of Gaseous S₂ in Io's Pele Plume. *Science* **288**, 1208-1210. <https://doi.org/10.1126/science.288.5469.1208>
- [21] Axel H., Schäfer H. and Weiss A. (1965) Die Kristallstruktur von Lithiumsilicid Li₂Si. *Angew. Chem.* **77**, 379-380. <https://doi.org/10.1002/ange.19650770809>

- [22] Mondal P. and Jeffery J.W. (1975) The crystal structure of tricalcium aluminate $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Acta Cryst. B* **31**, 689-697. <https://doi.org/10.1107/S0567740875003639>
- [23] Alonso J. A., Rasines I. and Soubeyroux J.L. (1990) Tristrontium di-aluminum hexaoxide: an intricate superstructure of perovskite. *Inorg. Chem.* **29**, 4768-4771. <https://doi.org/10.1021/ic00348a035>
- [24] Steidel J., Pickardt J. and Steudel R. (1978) Redetermination of the Crystal and Molecular Structure of Cyclohexasulfur, S_6 . *Z. Naturforsch. B* **33**, 1554-1555. <https://doi.org/10.1515/znb-1978-1238>
- [25] Antipov E.V., Lykova L.N., Paramova M.V., Rozanova O.N. and Kovba L.M. (1987) Crystal structure of barium aluminate ($\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$). *Koord. Khim.* **13**, 1119-1122.
- [26] Walz L., Heinau M., Nick B. and Curda J. (1994) Die kristallstrukturen der erdalkalialuminate $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ und $\text{Ba}_{2.33}\text{Ca}_{0.67}\text{Al}_2\text{O}_6$ ($\text{Ba}_7\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{18}$). *J. Alloys Comp.* **216**, 105- 112. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)91050-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)91050-2)
- [27] Steidel J., Steudel R. and Kutoglu A. (1981) Röntgenstrukturanalysen von Cyclododekaschwefel (S_{12}) und Cyclododekaschwefel-1-Kohlendisulfid ($\text{S}_{12}\cdot\text{CS}_2$.) *Z. anorg. allg. Chem.* **476**, 171-178. <https://doi.org/10.1002/zaac.19814760520>
- [28] Kahlenberg, V.; Fischer, R.X.; Shaw, C.S.J. (2000) Rietveld analysis of dicalciumaluminate ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$) - a new high pressure phase with the Brownmilleritetype structure. *Amer. Miner.* **85**, 1061-1065. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0722>
- [29] Barker M.G., Gadd P.G. and Begley M.J. (1984) Identification and characterisation of three novel compounds in the sodium–aluminium–oxygen system. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1139-1146. <https://doi.org/10.1039/DT9840001139>
- [30] Fallon G.D., Gatehouse B.M. and Wright P.J. (1985) Single crystal structure determination of $\text{BaTiAl}_6\text{O}_{12}$ and $\text{Ba}_3\text{TiAl}_{10}\text{O}_{20}$. *J. Solid State Chem.* **60**, 203-208. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90113-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90113-6)
- [31] Vincent M.G. and Jeffery J.W. (1978) The crystal structure of pentacalcium trialuminate, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst. B* **34**, 1422-1428. <https://doi.org/10.1107/S0567740878005828>

- [32] Antipov E.V. and Luzikova A.V. (1993) Zur Kristallstruktur von $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$ und $\text{CaLaGa}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_7$ ($x = 0,66$) *Z. anorg. allg. Chem.* **619**, 889-892. <https://doi.org/10.1002/zaac.19936190514>
- [33] Brostigen G., Kjekshus A. and Romming C. (1973) Compounds with the marcasite-type structure. VIII. Redetermination of the prototype. *Acta. Chem. Scand.* **27**, 2791-2796. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.27-2791>
- [34] Chattopadhyay T.K. and von Schnering H.G. (1984) Pyrite-type silicon diphosphide p-SiP_2 : Structural parameters and valence electron density distribution. *Z. Kristallogr.* **167**, 1-12. <https://doi.org/10.1524/zkri.1984.167.1-2.1>
- [35] Moore P.B. and Araki T. (1972) Johachidolite, $\text{CaAl}[\text{B}_3\text{O}_7]$, a borate with very dense atomic structure. *Nature* **240**, 63-65. <https://doi.org/10.1038/physci240063a0>
- [36] Machida K.I., Adachi G.Y. and Shiokawa J. (1982) Structure of Strontium tetraaluminate beta- SrAl_4O_7 . *Acta Cryst. B* **38**, 889-891. <https://doi.org/10.1107/S0567740882004294>
- [37] Poojary D.M., Borade R.B., Campbell III F.L. and Clearfield A. (1994) Crystal Structure of Silicon Pyrophosphate (Form I) from Powder Diffraction Data. *J. Solid State Chem.* **112**, 106-112. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1273>
- [38] Bissert, G., and Liebau, F. (1970). Crystal structure of monoclinic silicon phosphate, SiP_2O_7 , a phase with SiO_6 -octahedra. *Acta Cryst. B* **26**, 233-239. <https://doi.org/10.1107/S0567740870002200>
- [39] Hesse K.F. (1979) Refinement of the crystal structure of silicon diphosphate, SiP_2O_7 -IV- a phase with six coordinated silicon. *Acta Cryst. B* **35**, 724-725. <https://doi.org/10.1107/S0567740879004544>
- [40] Vinek, H., Voellenkle, H. and Nowotny, H.N. (1970) Die Kristallstruktur von $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ ($\text{Pb}_3\text{SiAl}_{10}\text{O}_{20}$). *Monatsh. Chem.* **101**, 275-284. <https://doi.org/10.1007/BF00907547>
- [41] Hirschle C. and Röhr C. (2000) Potassium oxoaluminate antimonate (III), $\text{K}_2[\text{Al}_2\text{Sb}_2\text{O}_7]$ *Acta Cryst. C* **56**, 5-6. <https://doi.org/10.1107/S0108270199012184>

- [42] Lee S. (1991) Second-Moment Equality and the Structural Chemistry of the Main-Group Intermetallic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 101-105. <https://doi.org/10.1021/ja00001a017>
- [43] Savin A., Nesper R., Wengert S. and Fässler T. E. (1997) ELF: The Electron Localization Function. *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1808-1833. <https://doi.org/10.1002/anie.199718081>
- [44] Miller G. J., Schmidt M. W., Wang F. and You T-S. (2011) Quantitative Advances in the Zintl-Klemm Formalism. *Struct. Bond.* **139**, 1-55. https://doi.org/10.1007/430_2010_24
- [45] Ramos-Gallardo A. and Vegas A. (1995) The Al array in Al_2O_3 . A comparison with the $[\text{Al}_2]^{3-}$ and $[\text{Al}_2\text{Si}_2]^{2-}$ Zintl polyanions in Li_3Al_2 and CaAl_2Si_2 . *Z. Kristallogr.* **210**, 1-2. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.1.1>
- [46] Nadezhina T.N., Pobedinskaya E.A. and Belov N.V. (1976) Crystal structure of strontium aluminate $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_2(\text{Al}_{10}\text{O}_{23})$. *Kristallografiya* **21**, 826-828.
- [47] Santamaría-Pérez D., Vegas A. and Liebau F. (2005) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. II. The structures of silicates. *Struct. Bond.* **118**, 121-177. <https://doi.org/10.1007/b137470>
- [48] Ito S., Suzuki K., Inagaki M. and Naka S. (1980) High-pressure modifications of CaAl_2O_4 and CaGa_2O_4 . *Mater. Res. Bull.* **15**, 925-932. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90217-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90217-2)
- [49] Kniep R., Mootz D. and Vegas A. (1977) Variscite. *Acta Cryst. B* **33**, 263-265. <https://doi.org/10.1107/S056774087700329X>
- [50] Gatehouse B.M. (1989) Structure of CsAlTiO_4 - a compound with TiO_4 tetrahedra. *Acta Cryst. C* **45**, 1674-1677. <https://doi.org/10.1107/S010827018900418X>
- [51] Nevskii N.N., Glasser L.D., Ilyukhin, V. V. and Belov, N. V. (1979). Determination of the crystal structure of strontium aluminate by means of vector subsystems. *Sov. Phys. Crystallogr.* **24**, 93-95.
- [52] Bakakin V.V., Podberezskaya N.V., Mazus M.D., Kozeeva L.P., Shaburova V.P. and Malinovskii T.I. (1994) The structure of the framework strontium aluminate $\text{Sr}_6[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}]\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ with an included Bi_2O_3 "molecule". *J. Struct. Chem.* **35**, 229-235. <https://doi.org/10.1007/BF02578313>

- [53] Leib W. and Müller-Buschbaum H. (1986) $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, ein Oxohalogenoaluminat mit $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ -Struktur. *Rev. Chim. Minér.* **23**, 760-765.
- [54] Bartl H. and Scheller T. (1970) Zur Struktur des $(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7$. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **12**, 547-552.
- [55] Williams P.P. (1973) Refinement of the structure of $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$. *Acta Cryst. B* **29**, 1550-1551. <https://doi.org/10.1107/S0567740873004942>
- [56] Goodwin D.W. and Lindop A.J. (1970) The crystal structure of $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst. B* **26**, 1230-1235. <https://doi.org/10.1107/S056774087000393X>
- [57] Lindop A.J. and Goodwin D.W. (1972) The refined structure of $\text{SrO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. *Acta Cryst. B* **28**, 2625-2626. <https://doi.org/10.1107/S0567740872006612>
- [58] Hazen, R. M. (1987). High-pressure crystal chemistry of chrysoberyl, Al_2BeO_4 : Insights on the origin of olivine elastic anisotropy. *Phys. Chem. Miner.* **14**, 13-20. <https://doi.org/10.1007/BF00311143>
- [59] Agafonov V., Kahn A., Michel D. and Pérez y Jorba M. (1986) Crystal structure of a new digermanate: $\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. *J. Solid State Chem.* **62**, 402-404. [https://doi.org/10.1016/00224596\(86\)90256-2](https://doi.org/10.1016/00224596(86)90256-2)
- [60] Alkemper J., Paulus H. and Füss H. (1994) Crystal structure of aluminum sodium pyrophosphate, NaAlP_2O_7 . *Z. Kristallogr.* **209**, 616-616. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.7.616>
- [61] Nandini R. N. and Vidyasagar K. (2000) Synthesis and characterisation of novel layered compounds, $\text{Cs}_2\text{MP}_3\text{O}_{10}$ ($M = \text{Al}$ or Ga), containing triphosphate groups. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1605-1608. <http://doi.org/10.1039/A909753H>
- [62] Bruehne B. and Jansen M. (1994) Synthese und Kristallstruktur von $\text{LiAl}(\text{P}_2\text{O}_6)_2$. *Z. anorg. allg. Chem.* **620**, 1409-1412. <https://doi.org/10.1002/zaac.19946200814>
- [63] van der Meer H. (1976) The crystal structure of a monoclinic form of aluminium metaphosphate, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. *Acta Cryst. B* **32**, 2423-2426. <https://doi.org/10.1107/S0567740876007899>

- [64] Marezio M. and Remeika J.P. (1966) High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of α -LiAlO₂. *J. Chem. Phys.* **44**, 3143-3144. <https://doi.org/10.1063/1.1727203>
- [65] Reid A.F. and Ringwood A.E. (1968) High-pressure sodium aluminum oxide an alpha-sodium iron (III) oxide isotype. *Inorg. Chem.* **7**, 443-445. <https://doi.org/10.1021/ic50061a011>
- [66] Ramos-Gallardo A. and Vegas A. (1997) The Cation Arrays in the Garnet-Type Al₅Ln₃O₁₂ and Perovskite-like AlLnO₃ Compounds. *J. Solid State Chem.* **128**, 69-72. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.7150>
- [67] Luo H., Greene G. and Ruoff A.L. (1993) β -Po phase of sulfur at 162 GPa: X-ray diffraction study to 212 GPa. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2943-2946. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2943>
- [68] Isea R., Vegas A. and Ramos-Gallardo A. (1998) Distribution of the M-M distances in the Oxides of the Group 13 Elements and their spinels and delafossites. *Acta Cryst. B* **54**, 35-40. <https://doi.org/10.1107/S0108768197012068>

13

CAPÍTULO 13. **El concepto de Zintl-Klemm Extendido.** **Las Estructuras de los Silicatos (I):** **Monosilicatos, Oligosilicatos, silicatos en** **anillo y silicatos en cadena**

El modelo aplicado en el Capítulo 12 a los aluminatos, será aplicado a los silicatos en los Capítulos 13 y 14. Sin embargo, la gran cantidad de silicatos que existen en la Naturaleza, nos obliga a hacer una selección representativa de las estructuras de estos minerales. La mayoría de ellas fueron discutidas en [1] y [2].

Pretendemos mostrar que la aplicación del concepto de Zintl-Klemm puede convertirse en un Principio General que ayude a comprender estas estructuras. Hemos recogido ejemplos de todos los tipos de silicatos, siguiendo la clasificación de Liebau [3]. Hemos eliminado las referencias a cada compuesto, que el lector puede encontrar en la revisión citada [1] así como en las bases de datos cristalográficas.

13.1. FÓRMULA Y NOTACIÓN DE LAS FASES DE ZINTL

Además de las reglas de nomenclatura para silicatos [1] daremos a continuación algunas reglas sencillas que permiten deducir la pseudo-fórmula de cualquier polianión al aplicar el EZKC [1, 4]. Puesto que tanto los átomos de Al como los de Si pueden formar polianiones de Zintl, actuando como pseudo-átomos de diferentes especies, usaremos el término pseudo-fórmula ($\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$) para denotar el número de átomos de Si/Al que han sido convertidos en las distintas clases de Ψ -átomos como consecuencia de la transferencia de electrones de los átomos dadores. Esta Ψ -fórmula puede deducirse fácilmente a partir de la fórmula del aluminato o silicato, al reemplazar cada átomo $\text{T}^{[1;4]}$, $\text{T}^{[1;3]}$, ..., $\text{T}^{[1;0]}$ por los símbolos $\Psi\text{-Si}$, $\Psi\text{-P}$, . . . , $\Psi\text{-Ar}$, respectivamente. En la notación $\text{T}^{[1;4]}$, $\text{T}^{[1;3]}$, ..., $\text{T}^{[1;0]}$ los números entre corchetes indican el número de átomos seguido por su conectividad. Así, [1; 4] indicaría que en el esqueleto tetraédrico (polianión) existe un solo átomo de $\Psi\text{-Si}$ con conectividad 4, mientras que [2; 3] nos diría que existen dos átomos tri-conectados de $\Psi\text{-P}$.

13.2. MONOSILICATOS

Como en los aluminatos, los monosilicatos contienen aniones discretos $[\text{SiO}_4]^{4-}$. A esta familia de compuestos pertenecen minerales tan comunes como olivinos $A_2[\text{SiO}_4]$ ($A = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni}$), espinelas $A_2[\text{SiO}_4]$ ($A = \text{Mg, Fe, Co, Ni}$), granates $A_3A'_2[\text{SiO}_4]_3$ ($A = \text{Mg, Ca, Mn, Y, \dots}$, $A' = \text{Al, Fe, Cr, V, \dots}$), silicatos

del tipo apatito como $\text{Ca}_3\text{Y}_2[\text{SiO}_4]_3$ e $\text{Y}_5[\text{SiO}_4]_3\text{N}$, zircón $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, etc. Además de estos compuestos, se han descrito más de cien fases cuaternarias, en las cuales, los aniones discretos $[\text{SiO}_4]^{4-}$, coexisten con otros aniones más complejos.

El anión $[\text{SiO}_4]^{4-}$ se puede explicar en términos del concepto de Zintl-Klemm si suponemos la formación previa del anión Si^{4-} por la transferencia de cuatro electrones de los átomos dadores. Así, en $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, si los dos átomos de Mg donaran cuatro electrones al átomo de Si, éste se convertiría en Si^{4-} , con configuración de gas noble, en el que los 4 pares de electrones se situarían tetraédricamente. Los 4 átomos de O situados próximos a los 4 LP formarían el anión tetraédrico $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Recordemos que la disposición tetraédrica genera una menor repulsión tanto estérica como electrostática según el modelo de VSEPR [5].

13.3. OLIGOSILICATOS

Los oligosilicatos contienen polianiones discretos de un pequeño número n de tetraedros $[\text{TO}_4]$ condensados. Una selección de oligosilicatos de fórmula general $A_a A'_a [\text{Si}_n \text{O}_{3n+1}] Y_y Z_z$ está recogida en [1, 2]. A continuación se detallan todos los tipos de oligosilicatos junto con las pseudo-fórmulas esperadas para cada uno de ellos.

Tipos de oligosilicatos y las pseudo-fórmulas de sus esqueletos T

Disilicatos	$\Psi\text{-Cl}_2$
Trisilicatos	$\Psi\text{-SCL}_2$
Tetrasilicatos no-ramificados	$\Psi\text{-S}_2\text{Cl}_2$
Pentasilicatos no-ramificados	$\Psi\text{-S}_3\text{Cl}_2$
Hexasilicatos no-ramificados	$\Psi\text{-S}_4\text{Cl}_2$
Oligosilicatos ramificados	$\Psi\text{-Si}_2\text{Cl}_6$
Silicatos Mixtos	
(anión monosilicato + anión disilicato)	$\Psi\text{-Ar} + \Psi\text{-Cl}_2$
Silicatos Mixtos	
(anión monosilicato + anión trisilicato)	$\Psi\text{-Ar} + \Psi\text{-SCL}_2$
Silicatos Mixtos	
(anión monosilicato + anión tetrasilicato)	$\Psi\text{-Ar} + \Psi\text{-S}_2\text{Cl}_2$

13.3.1. Disilicatos

Este grupo contiene aniones disilicatos $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, similares a los dialuminatos $[\text{Al}_2\text{O}_7]^{8-}$, que contiene dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$ unidos por un vértice común. Están presentes en los silicatos ternarios $A_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ($A = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$), en el mineral rankinita $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$, en la fase a alta presión $\text{Na}_2\text{Si}^{[6]}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, en el mineral wadsleyita $\text{Mg}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}$ (también una fase a alta presión), así como en $\text{In}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ y en $A(\text{III})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ($A(\text{III}) = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$). El anión $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ también forma parte de la estructura de más de 60 silicatos cuaternarios.

La subestructura de Si está formada por dímeros $(\text{Si}-\text{Si})^{6-}$ isoelectrónicos con las moléculas de halógenos $X-X$, tal como describimos en el Capítulo 12. De acuerdo con el concepto de Zintl-Klemm, si en $A_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$, los seis átomos alcalinos (A) por fórmula unidad, donaran seis e^- a los dos átomos de Si, éstos se convertirían en $\Psi\text{-Cl}_2$, en forma de moléculas diatómicas $\text{Cl}-\text{Cl}$. Como explicamos para los aluminatos (Capítulo 12), al describir los aniones dialuminatos, los átomos de O se sitúan próximos a los pares de enlace y pares libres de la molécula $\Psi\text{-Cl}_2$, formando un anión similar a la molécula real Cl_2O_7 (Figura 13.1).

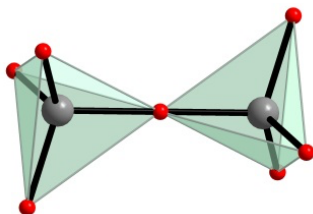


Figura 13.1. Conformación lineal del anión $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ en $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, idéntica a la molécula de Cl_2O_7

Entre los compuestos que poseen este dianión hay que destacar, por su gran interés, la fase HP de $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, ya que posee átomos de Si con dos tipos de coordinación ($\text{Si}^{[6]}$ y $\text{Si}^{[4]}$), pudiendo formularse como $\text{Na}_2\text{Si}^{[6]}[\text{Si}^{[4]}_2\text{O}_7]$, con $Z = 4$. Es decir, el compuesto tiene cuatro átomos de $\text{Si}^{[6]}$ y ocho de $\text{Si}^{[4]}$, éstos últimos formando cuatro aniones $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Esto exige que cada átomo de $\text{Si}^{[4]}$ deba recibir 3 e^- convirtiéndose en moléculas de $\Psi\text{-Cl}_2$.

Puesto que los 8 átomos de Na no pueden suministrar los 24 e^- , debemos admitir que los cuatro átomos de $\text{Si}^{[6]}$ también donan 16 e^- , de forma que, al igual que en los aluminatos, también los átomos de Si tienen carácter anfótero, en este caso favorecido por la aplicación de presión. En ambos casos, la

basicidad debe ser identificada con $\text{Si}^{[6]}$, mientras que el carácter aceptor lleva a la formación de polianiones tetraédricos de Zintl (Figura 13.1).

13.3.2. Otros oligosilicatos

El compuesto $\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ contiene aniones discretos $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ formados por tres tetraedros $[\text{SiO}_4]$ condensados (Figura 13.2a) que forman un esqueleto angular **T** ($\angle \text{Si-Si-Si} = 114.33^\circ$). En este compuesto, los átomos de Na y Cd donarían $8 e^-$ por fórmula a los 3 átomos de Si, convirtiendo el átomo de Si central en $\Psi\text{-S}$ y los dos terminales en $\Psi\text{-Cl}$, con estequiometría final $\Psi\text{-S}\text{Cl}_2$. La conformación es idéntica a la molécula real SCl_2 ($\angle \text{Cl-S-Cl} = 102.48^\circ$, representada en la Figura 13.2b).

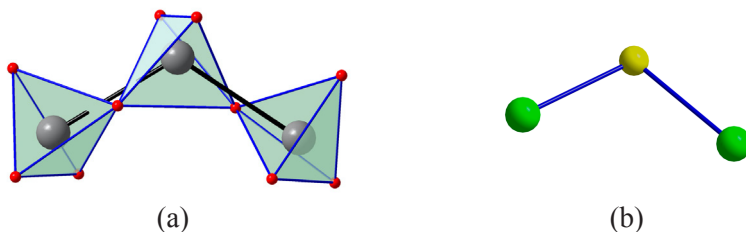


Figura 13.2. (a) El anión $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ en $\text{Na}_4\text{Cd}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$. Los $8 e^-$ de valencia de Na y Cd transferidos a los átomos de Si, convierten a uno en $\Psi\text{-S}$ y a dos en $\Psi\text{-Cl}$. La subred de $\text{Si}^{[4]}$ ($\Psi\text{-S}\text{Cl}_2$), tiene la misma conformación que la molécula real de SCl_2 representada en (b). Si: gris, O: rojo, S: amarillo, Cl: verde.

En $\text{Ag}_{10}[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$, el polianión silicato lo forman cuatro tetraedros $[\text{TO}_4]$ condensados. Este oligosilicato también cumple el ZKC. Los 10 átomos de Ag pueden transferir $10 e^-$ a los 4 átomos de Si. Los dos átomos centrales de Si aceptarían $2 e^-$ convirtiéndose en $\Psi\text{-S}$ y los dos terminales, aceptarían $3 e^-$ transformándose en $\Psi\text{-Cl}$. La estequiometría final es $\Psi\text{-S}_2\text{Cl}_2$ y su geometría coincide con la del propio compuesto S_2Cl_2 y con la del polianión de Zintl $[\text{P}_4]^{6-}$ en el compuesto Ba_3P_4 . Recordemos el esqueleto similar descrito en el oligoaluminato $\text{Na}_{14}[\text{Al}_4\text{O}_{13}]$ representado en la Figura 12.2.

13.4. OLIGOSILICATO RAMIFICADO

Como ejemplo de un oligosilicato ramificado, presentamos la estructura del compuesto $\text{In}_4[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]$ cuyo anión silicofosfato $[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]^{12-}$ está representado en la Figura 13.3a. Consta de dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$ unidos linealmente por un vértice común. Cada uno de esos tetraedros se une a su vez, a tres tetraedros $[\text{PO}_4]$ con vértices comunes. En el esqueleto $[\text{Si}_2\text{P}_6]$, los átomos de Si están tetra-conectados (a un Si y a tres P), mientras que los de P están mono-conectados a los átomos de Si.

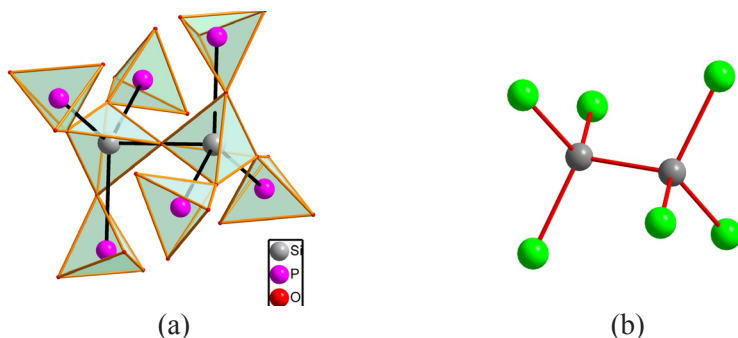


Figura 13.3. (a) Estructura del anión $[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]^{12-}$ en $\text{In}_4[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]$. Los dos átomos centrales de Si permanecen como Si, con conectividad 4. Los átomos de P se convierten en Ψ -Cl mono-conectados. La estequiometría resultante Ψ - Si_2Cl_6 , es isoestructural con la del polianión $[\text{Sn}_2\text{P}_6]^{12-}$ de la fase de Zintl $\text{Ba}_6\text{Sn}_2\text{P}_6$ y con las de las moléculas Si_2Cl_6 (gas) y Si_2I_6 , representadas en (b). Reproducido de Vegas A. (2013) [19]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Su estructura puede racionalizarse aplicando el concepto de Zintl-Klemm: los 4 átomos de In pueden donar 12 electrones por fórmula unidad, los cuales convertirían a los seis átomos de P en Ψ -Cl ($3 e^-$ por átomo), dejado invariantes a los átomos de Si. El esqueleto resultante es equivalente a una molécula de Ψ - Si_2Cl_6 .

La estructura de la molécula real Si_2Cl_6 se ha determinado por difracción de electrones y datos espectroscópicos en fase de vapor [8] (Figura 13.3b) y es similar a las de Si_2Br_6 y Si_2I_6 [9], y también a la del polianión $[\text{Sn}_2\text{P}_6]^{12-}$ en la fase de Zintl $\text{Ba}_6\text{Sn}_2\text{P}_6$ [10]. El mismo esqueleto aparece también en el compuesto $\text{Si}^{[6]}_3[\text{Si}^{[4]}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]$, donde los átomos de $\text{Si}^{[6]}$ hexa-coordinados actúan como dadores hacia los átomos de P formando el mismo anión silicofosfato tetraédrico $[\text{Si}^{[4]}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]^{12-}$.

13.5. SILICATOS EN ANILLOS

Los silicatos en anillo pueden clasificarse como:

Silicatos con anillos simples	Ψ - S_m
Silicatos con anillos dobles	Ψ - P_m

Las referencias [1, 2] contienen una extensa relación de ellos, donde el lector puede encontrar detalles de la nomenclatura que define a esta familia de compuestos.

13.5.1. Silicatos en forma de anillos simples

Los compuestos que vamos a describir a continuación tienen en común la existencia de anillos aislados en los que cada grupo $[\text{SiO}_4]$ comparte

dos de sus vértices con dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$ adyacentes. Estos silicatos serán agrupados de acuerdo con el número de miembros del anillo (periodicidad del anillo $P^R = 3, 4, 6, 8, 9, 12, 18$). En todos ellos, y de acuerdo con el concepto de Zintl-Klemm, los cationes electropositivos transfieren dos electrones a cada átomo de Si, convirtiéndolos en moléculas de Ψ -S en forma de triángulos S_3 , cuadrados S_4 (ambas observadas en estado gaseoso), anillos S_6 en conformación de silla y S_8 en corona, ambos existentes en el azufre cristalino, y moléculas S_{12} , también estables en el estado sólido. Varios de estos polianiones están representados en la Figura 13.4.

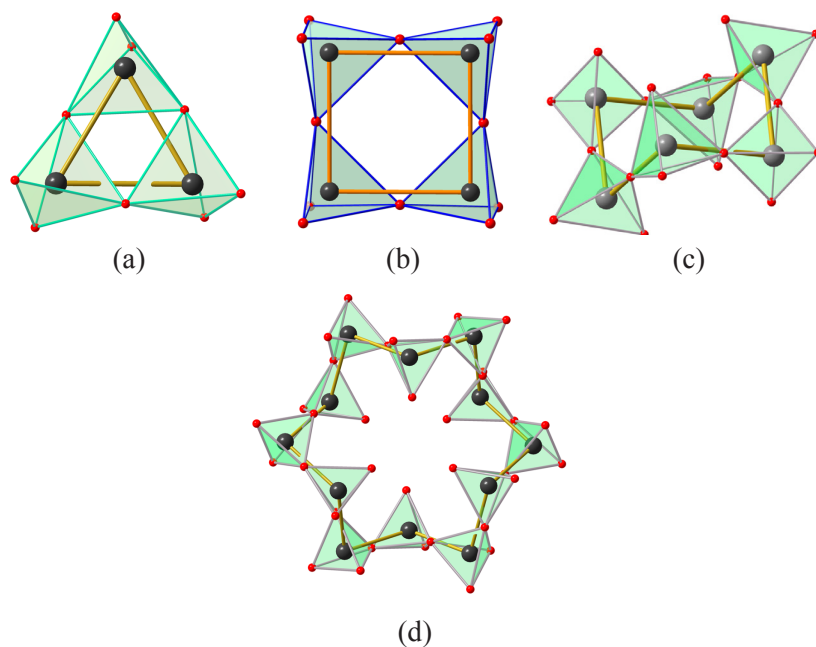


Figura 13.4. Estructuras de los aniones en anillo $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ (a), $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ (b), $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ (c) y $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]^{24-}$ (d), en los compuestos $\text{K}_6[\text{Si}_3\text{O}_9]$, $\text{Sr}_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ y $\text{Na}_{15}\text{Sc}_3[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]$, respectivamente. En todos ellos, los átomos de Si se comportan como Ψ -S, adoptando estructuras de las moléculas cíclicas S_3 , S_4 , S_6 y S_{12} .

Un primer ejemplo es el mineral pabstita $\text{BaSn}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, compuesto por aniones cíclicos discretos $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ que pueden interpretarse por la transferencia de los $6 e^-$ de Ba y Sn a los tres átomos de Si, convirtiéndolos en Ψ -S, en forma de molécula Ψ - S_3 . Ahora, si los átomos de O se sitúan próximos a los puntos medios de los hipotéticos enlaces Si-Si y de los dos pares solitarios localizados sobre cada átomo de Ψ -S, obtendremos la coordinación tetraédrica del Si. Las subredes de átomos T en forma de anillos de seis o doce miembros también se vieron en los aluminatos ternarios (Capítulo 12).

13.5.2. Silicatos en forma de anillos dobles

El polianión tipo prismano $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ en $\text{Na}_3\text{Y}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$

En este grupo de compuestos los átomos de Si forman estructuras que consisten en pares de anillos conectados entre sí de manera que dan lugar a átomos de Si tri-conectados. Cada átomo de Si se conecta a dos átomos de Si en su anillo y a un átomo adicional del segundo anillo. Uno de estos compuestos es $\text{Na}_3\text{Y}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ cuyo esqueleto de $\text{Si}^{[4]}$ en el anión $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$, representado en la Figura 15.5a, lo forman dos anillos triangulares ($2r$) no-ramificados (*unbranched uB*) que son las bases de un prisma trigonal discreto de Si_6 . Esta estructura también satisface el ZKC si admitimos que los 3 átomos de Na y el átomo de Y transfieren 6 e^- a los seis átomos de Si, convirtiéndolos en átomos tri-conectados de Ψ -P. Los átomos de O, situados próximos al punto medio de los enlaces Si-Si y al par libre de cada Ψ -P generan el polianión $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ representado en la Figura 13.5a.

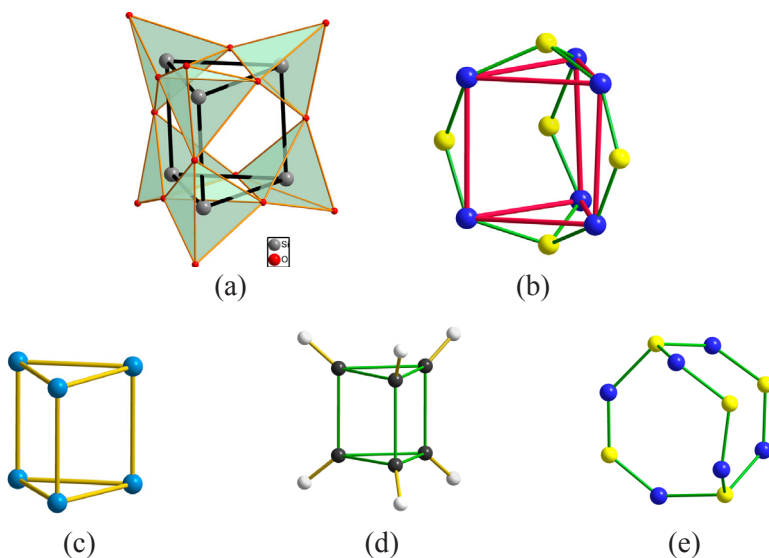


Figura 13.5. (a) Estructura en anillo doble no ramificado del anión $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ en $\text{Na}_3\text{Y}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$. Los átomos de Si están tri-conectados, como en los penteles (Grupo 15), formando prismas triangulares similares al esqueleto N_6 en N_6S_5 , representado en (b). (c) La estructura ideal de N_6 , isoelectrónica e isoestructural con las moléculas del silano Si_6H_6 y del prisma C_6H_6 , representado en (d). (e) La molécula de N_6S_5 , representada en (b), en la que se han omitido los enlaces N-N, surgiendo así la condensación de tres anillos S_4N_4 idénticos a la molécula real de S_4N_4 .

Aunque el prisma de Si_6 del silicato $\text{Na}_3\text{Y}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ no se ha observado en ninguna estructura de los elementos del Grupo 15, la tri-conectividad de los átomos de Si (Ψ -P) es la esperada para penteles. La relación entre el es-

queleto Si_6 y los átomos del grupo 15 se manifiesta en dos compuestos: En primer lugar, el prisma $[\Psi\text{-P}]_6$ es semejante a la molécula de N_6 , representada en la Figura 13.5c y a la molécula Si_6H_6 , que es el análogo siliceo del prisma C_6H_6 (Figura 13.5d), y por ende, isoelectrónica con P_6 . La molécula de N_6 pudiera ser estable según se desprende de cálculos teóricos (ver Capítulo 8).

En segundo lugar, el esqueleto se asemeja al compuesto N_6S_5 (Figura 15.4b) cuyo esqueleto N_6 forma los mismos prismas. Los esqueletos de $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ y N_6S_5 difieren en el número de aniones (O y S, respectivamente) unidos a sus respectivos prismas (Si_6 y N_6) y también en su localización. En el oxosilicato, todos los pares de electrones (BP y LP) de los $\Psi\text{-P}$ son capturados por átomos de O mientras que en N_6S_5 , tres átomos de S se sitúan próximos a las aristas laterales del prisma y los otros dos coronan sus bases triangulares.

Conviene destacar también la visión de la estructura de N_6S_5 , de la Figura 13.5e en la que, al eliminar los enlaces N–N, surgen tres heterociclos condensados S_4N_4 , idénticos a la molécula de S_4N_4 que, tanto aislada como en N_6S_5 , adopta la conformación en corona.

Estos resultados indican que, la formación de N_6S_5 debe satisfacer simultáneamente los requisitos de una molécula de N_6 , y también los de las moléculas en corona de S_4N_4 . Este múltiple requerimiento estructural, que veremos a lo largo de este libro, puede explicarnos no sólo su singular estequiometría sino también la especial localización de los átomos de S, respecto al prisma N_6 .

13.5.3. La estructura de la turkestanita $\text{K}_{<1}(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Th}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ con polianiones tipo cubano

Otro miembro de esta familia es la turkestanita $\text{K}_{<1}(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Th}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$. Este silicato contiene 2 anillos de Si_4 conectados entre sí formando cubos aislados, como puede verse en la Figura 13.6a. La transferencia electrónica en este compuesto también satisface el ZKC. Los átomos dadores (K, Na, Ca y Th) transferirían 8 e^- a los átomos de Si, transformándolos en $\Psi\text{-P}$ tri-conectados. Cada átomo de Si ($\Psi\text{-P}$) forma tres hipotéticos enlaces Si–Si (2c, 2e) y los átomos de O se situarían próximos al punto medio de las aristas de los cubos $[\text{Si}_8]$ y cerca del LP ligado a cada átomo de $\Psi\text{-P}$. El resultado es el esqueleto tetraédrico de la Figura 13.6a.

La estructura de P_8 tampoco se conoce entre los elementos del Grupo 15, pero sería una estructura plausible tanto para estos elementos como para sus óxidos. De hecho, se conoce un compuesto molecular de fórmula $\text{P}_4\text{Si}_4\text{R}_4$ ($\text{R} = t\text{-But}$) (Figura 13.6d) en el que los cubos distorsionados P_4Si_4 son isoelectrónicos con la hipotética molécula de P_8 . Para ello, basta suponer que el par de e^- de cada enlace Si–C equivale a un par libre (E) de los átomos de

P. Estudios teóricos abogan por la estabilidad de la molécula de Si_8H_8 (Figura 13.6b), isoelectrónica con el cubano C_8H_8 y con P_8 .

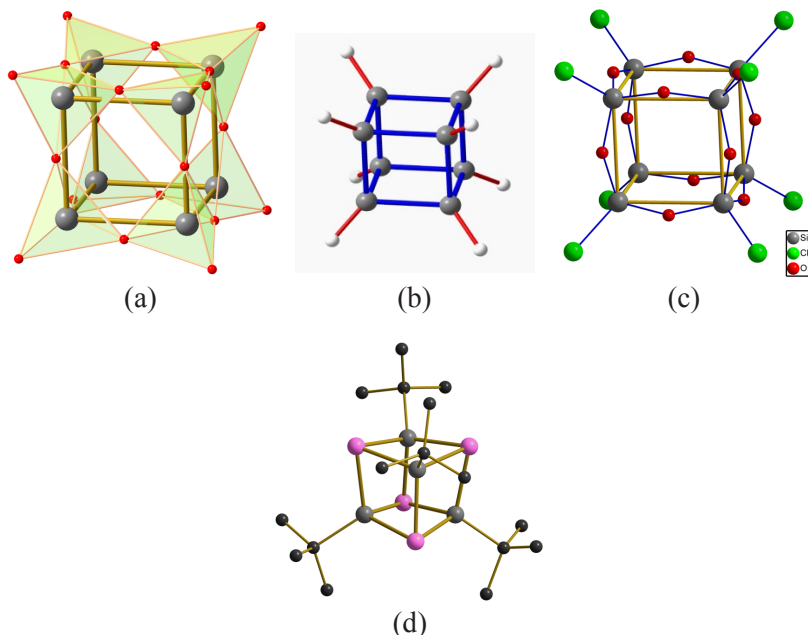


Figura 13.6. (34) (a) Estructura en forma de anillo doble del anión $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ existente en la turkestanita $\text{K}_{<1}(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Th}\{\mathbf{uB}, 4, 2\mathbf{r}\}\{\text{Si}_8\text{O}_{20}\}$. Los átomos de Si (Ψ -P) forman un cubo y los átomos de O se sitúan próximos al punto medio de los enlaces Si-Si y en los LP, formando el esqueleto tetraédrico. Esta estructura es similar a la de las moléculas Si_8H_8 y C_8H_8 (b) y también a $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ (c). (d) Molécula de $\text{P}_4\text{Si}_4\mathbf{R}_4$ ($\mathbf{R} = t\text{-But}$) isoelectrónica con un cubo P_8 si admitimos que cada par de electrones de los enlaces Si-C equivalen a un LP de los átomos de P. Si: gris, O: rojo, Cl: verde, P: púrpura, C: negro.

El compuesto $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$ también es de gran interés. Se podría formular como $[\text{Si}_8\text{X}_{20}]$ y está representada en la Figura 13.6c. Aunque no es un silicato, los átomos de Si también forman cubos y los átomos de O se sitúan cerca del punto medio de los hipotéticos enlaces Si-Si, donde supuestamente habría un **BP**. El electrón desapareado restante del Si que ocuparía un orbital híbrido vacío, formaría un enlace con el electrón desapareado de cada átomo de Cl, simulando entre ambos un **LP**. De esa forma, el esqueleto de Si equivaldría a una molécula de (Ψ - P_8), que podría verse también como un subóxido P_8O_{12} .

13.6. ¿ANILLOS DOBLES O ESTRUCTURAS DEL GRUPO 15?

A la vista de las relaciones estructurales existentes entre los silicatos clasificados como *anillos dobles* y las estructuras del Grupo 15 (Ψ -P), ca-

bría preguntarse sobre la idoneidad de tal nomenclatura. Hay que reconocer el esfuerzo realizado por los cristalógrafos y mineralogistas de los años 70 y 80 para ordenar y clasificar (taxonomía) el gran volumen de estructuras de silicatos resueltas durante más de 50 años. Sin embargo, las relaciones estructurales descritas aquí van más allá de una simple clasificación pues intentan avalar las estructuras con conceptos electrónicos y de enlace, de acuerdo con el Concepto de Zintl-Klemm Extendido [2, 4].

Como ya pusimos de manifiesto en el Capítulo 12, tras un primer intento, realizado por Parthé *et al.*, [12, 13], la correlación existente entre los esqueletos de Si de los silicatos, por un lado, y las estructuras de los elementos del Bloque *p* y de los polianiones de Zintl, por otro [4], ponen de manifiesto que el EZKC es un concepto simple y potente que pone sobre una misma base, las miles de estructuras de los polioxoaniones (aluminatos, silicatos, fosfatos, germanatos, galatos, arseniados, etc.) que, por primera vez quedan explicados en términos electrónicos. Es nuestra opinión que la antigua nomenclatura debería ser mantenida por su duración a lo largo de los años, pero teniendo en cuenta las nuevas correlaciones mostradas aquí.

13.6.1. Silicatos derivados de los aniones ciclotrisilicatos $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$

Los silicatos descritos hasta ahora ilustran la asociación de los conceptos mencionados anteriormente, es decir, la vieja descripción basada en la condensación de unidades $[\text{SiO}_4]$ y la nueva visión derivada de la aplicación del Concepto Extendido de Zintl-Klemm [4]. A continuación aplicaremos este modelo a las estructuras de los tres aniones ciclotrisilicatos $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$ y $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ que forman parte de los compuestos $\text{Na}_3\text{Y}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ [14], $\text{Cs}_8[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ [15] y $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ [16]. El anión $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ también se ha encontrado en $\text{Rb}_{14}[\text{Si}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ [17] coexistiendo con el polianión de Zintl $[\text{Si}_4]^{4-} \equiv \Psi\text{-P}_4$.

Esos aniones polisilicato se han descrito en [18] como diferentes formas de condensar los elementos $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, uno de ellos representado en la Figura 13.17a. Este anión tiene una periodicidad $P^R = 3$ (véase la nomenclatura en [1, 2]) y se encontró por primera vez en $\text{K}_6[\text{Si}_3\text{O}_9]$ [19]. Su interpretación es sencilla al aplicar el concepto de Zintl-Klemm: la transferencia de seis e^- de los 6 átomos de K a los tres átomos de Si, convierte a cada átomo de Si en aniones Si^{2-} , los cuales – al ser electrónicamente equivalentes a átomos de S– también se convierten estructuralmente en moléculas de $\Psi\text{-S}_3$. Así, la estructura del anión $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ coincide con la de la molécula real S_3O_9 , representada en la Figura 13.7b y que fue descrita en el Capítulo 10 (Figura 10.17a).

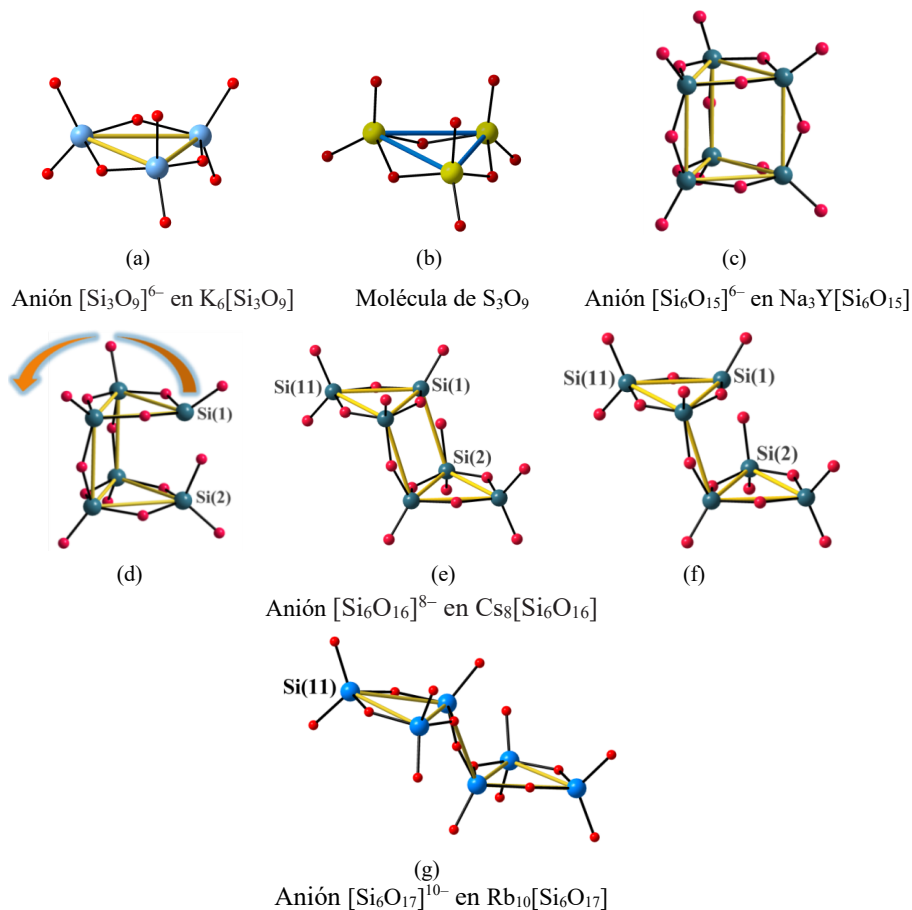


Figura 13.7. Estructuras de los aniones ciclortrisilicatos diméricos: (a) $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ en $\text{K}_6[\text{Si}_3\text{O}_9]$. (b) La molécula isoelectrónica S_3O_9 . (c) El anión $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ en $\text{Na}_3\text{Y}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$. Los átomos de Si convertidos en Ψ -P forman un esqueleto tipo prismano. Si: gris-azul, O: rojo. (d) El anión $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ representado en (c) en el que se rompe un enlace Si(1)–Si(2) al formarse el anión $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$ en $\text{Cs}_8[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$. (e) La adición de un átomo más de O en $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$ con respecto a $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ en (c) provoca la repulsión de los dos triciclos Si_3O_9 , como muestra la flecha curvada amarilla. Esta repulsión conduce a la estructura del anión $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$ representado en (e). (f) El mismo anión $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$ en el cual un segundo enlace Si(1)–Si(2) se rompe por la transferencia de dos electrones adicionales además de un O extra para formar el anión $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ en $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$. El nuevo átomo de O provoca la repulsión entre los dos triciclos Si_3O_9 , forzando la rotación del triciclo Si_3O_9 superior hasta que el átomo de the Si(1) alcance la posición del Si(11) en (f) tal como está en el anión real $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ representado en (g). Reproducido de Vegas A. (2013) [20]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Como hemos mencionado anteriormente, las estructuras de los tres aniones ciclotrisilicato diméricos $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$ y $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ se han descrito como diferentes formas de condensar aniones $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ [18]. Sin embargo, tal descripción no proporciona una explicación racional de la conectividad entre los átomos de Si. Por ello, en un artículo posterior [20] se puso de manifiesto que el Concepto de Zintl-Klemm Extendido (EZKC) podía explicar las estructuras de dichos aniones diméricos como polianiones de Zintl de composición $[\Psi\text{-P}_6]$, $[\Psi\text{-S}_2\text{P}_4]$ y $[\Psi\text{-S}_4\text{P}_2]$, respectivamente, representados en las Figuras 13.7a, 13.7c, 13.7e y 13.7g.

Los esqueletos de Si se pueden poner sobre una base común si les aplicamos el EZKC, como veremos a continuación. En este grupo de silicatos, a medida que aumenta la relación M/Si aumenta también el número de electrones transferidos desde los átomos dadores Na, Y, Rb y Cs a los átomos de Si, y en concordancia, los átomos de Si se convierten primero en $\Psi\text{-P}$ como en el anión $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ de $\text{Na}_3\text{Y}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$, donde $[\text{Si}_6]^{6-} \equiv [\Psi\text{-P}_6]$ (Figura 13.7c). Posteriormente, algunos de ellos son forzados a transformarse en $\Psi\text{-S}$. Este es el caso del anión $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$ en $\text{Cs}_8[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ en el que los 8 electrones transferidos por los átomos de Cs convierten 4 Si ($4 e^-$) en $\Psi\text{-P}$ y 2 átomos de Si en $\Psi\text{-S}$ ($4 e^-$) (véase la Figura 13.7e).

El mecanismo ideal que transforma $[\text{Si}_6]^{6-} \equiv [\Psi\text{-P}_6]$ en $[\text{Si}_6]^{8-} \equiv [\Psi\text{-P}_4\text{S}_2]$ se puede inferir a partir de las Figuras 13.7c y 13.7d. Así, la transferencia de un electrón a cada átomo de Si(1) y Si(2) en la Figura 13.7c, rompería el enlace Si(1)–Si(2) ya que cada átomo de Si tendría ahora un LP (hay que advertir que el contenido en O aumenta en igual medida). Los dos LP se repelerían mutuamente provocando que el triciclo superior de la Figura 13.7d girara, como muestra la flecha amarilla, hasta conseguir la conformación del anión real $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$ en $\text{Cs}_8[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$, (Figura 13.7e).

En $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ (Figura 13.7g), el mayor número de electrones transferidos hace que cuatro átomos de Si se conviertan en $\Psi\text{-S}$ (bi-conectados) mientras que sólo dos átomos de Si permanecen como $\Psi\text{-P}$ (tri-conectados), como se muestra en la Figura 13.7f. El esqueleto de Si del anión $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ podríamos formularlo como $[\text{Si}]^{10-} \equiv [\Psi\text{-P}_2\text{S}_4]$. También en este caso, se puede prever un mecanismo ideal partiendo del silicato $\text{Cs}_8[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ en la Figura 13.7e. En $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ se han transferido dos electrones adicionales en comparación con $\text{Cs}_8[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$. Esta carga adicional rompería el enlace Si(1)–Si(2) de la Figura 13.7e que, junto a la inserción del átomo de O adicional provocaría la repulsión entre ambos átomos de Si. Para evitar la repulsión, el ciclo superior rotaría 60° en sentido contrario a las agujas del reloj de forma que el

átomo de Si(1) alcanzaría la posición del átomo de Si(11) en la Figura 13.7f, generando así la estructura de la Figura 13.7g.

Por último, dos electrones adicionales (más un átomo de O extra) transferidos a $\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ rompería el tercer enlace Si–Si que conecta los dos triciclos Si_3O_9 en la Figura 13.7g, produciendo la separación de los dos aniones $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ existentes en $\text{K}_6[\text{Si}_3\text{O}_9]$, como el representado en la Figura 13.7a.

La estereoquímica de estos silicatos puede comprenderse mejor cuando se contempla a la luz del concepto del pseudo-átomo de Klemm. Por el contrario, si nos atenemos a las reglas de valencia clásicas, sus estructuras quedarían *inexplicadas*, como lo han sido durante más de 80 años, (O’Keeffe y Hyde, 1985). Su conectividad está íntimamente relacionada por la proporción de pseudo-átomos $\Psi\text{-S}/\Psi\text{-P}$ que resulta del número de electrones transferidos por los átomos dadores Y, Na, Rb y Cs. Este hecho nos ofrece un nuevo ejemplo de la relación univoca entre composición química (en términos de pseudo-átomos) y la estructura: lo que fue denominado como el concepto generalizado de Zintl-Klemm por Vegas y García-Baonza [21].

El fenómeno de la condensación de pequeñas unidades para dar lugar a los aniones mencionados [16, 18], es controvertido. Así, se ha sugerido que la formación del anión $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ tenga lugar por la reacción (1), con desprendimiento de Rb_2O [14].



Otros procesos de condensación de los aniones ciclotrisilicatos $M_6[\text{Si}_3\text{O}_9]$ a partir de aniones disilicato $M_6[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) han sido observados experimentalmente por Schartau [22]. Sin embargo, aun reconociendo la importancia del camino de reacción, creemos que la explicación de unos esqueletos sobre la base de conceptos universales debería ser una idea prioritaria. Esta explicación es especialmente relevante cuando uno considera que los silicatos pueden ser sintetizados a partir de carbonatos alcalinos y SiO_2 como productos de partida. El hecho de que en estos casos la reacción proceda rompiendo la estructura del cuarzo en fragmentos menores $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ indica que la formación de aniones complejos no tiene por qué proceder necesariamente por condensación de unidades pequeñas sino, por el contrario, por fragmentación de sólidos extensos tales como SiO_2 .

Esta visión dual de los sistemas complejos es un problema general en la ciencia. El método basado en la condensación de pequeñas unidades trata de describir lo más complejo como derivado de la condensación de elementos

más simples. Este método se usa en ciencia para explicar un objeto complejo al manipular elementos simples usando *reglas complejas*. Sin embargo, los sistemas de alta complejidad pueden ser analizados aplicando *reglas simples* a elementos con *unidades complejas*. Esta segunda aproximación tiene la ventaja de conseguir una descripción más precisa del sistema *usando una menor cantidad de información*. Este es el caso del uso de los fractales en el estudio de sistemas naturales múltiples [23].

13.7. SILICATOS EN CADENAS

Los silicatos en cadenas están tabulados más abajo. Están agrupados, según la multiplicidad de su cadena, como silicatos de cadenas simples, dobles, triples, cuádruples y quintuples. Dentro de cada uno de estos grupos, los compuestos están subagrupados según el grado de ramificación de la cadena (no ramificados, con ramificación abierta y con ramificación cerrada) y, por último, según la periodicidad de la cadena P^C , de acuerdo con la formulación cristaloquímica en [1, 2].

Silicatos en cadena simple

Silicatos con cadenas simples no ramificadas	$\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$
Silicatos con cadena simple con ramificación cerrada	$\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$
Silicatos con cadenas simples	$\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$

Silicatos con cadenas dobles

Silicatos con cadenas dobles no ramificadas	$\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$
Silicatos con cadena doble con ramificación cerrada	$\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$

Silicatos con cadena triple no ramificada



Silicatos con cadena cuádruple no ramificada



Cadenas quintuples no ramificadas



13.7.1. Silicatos con cadenas simples: El polianión angular $[\text{SiO}_3]^{2-} \equiv (\Psi\text{-SO}_3)$ en BaSiO_3

En los silicatos que contienen cadenas simples no ramificadas, cada tetraedro $[\text{SiO}_4]$ comparte dos de sus átomos de O con dos tetraedros adyacentes, formando cadenas infinitas de átomos de Si bi-conectados. Su esqueleto, por tanto, debería corresponder a la estructura de $\Psi\text{-S}$. Siguiendo el concepto de Zintl-Klemm, los cationes electropositivos que en las fórmulas preceden al anión silicato, deberían transferir dos electrones a cada átomo de Si para convertirlos en $\Psi\text{-S}$.

Los átomos de O situados próximos al punto medio de cada enlace Si–Si y a los LP de los átomos Ψ -S, conforman la coordinación tetraédrica de los grupos $[\text{SiO}_4]$. El esqueleto de átomos de Ψ -S se asemeja al del azufre fibroso elemental. La cadena infinita de Si en $\text{Na}_4[\text{Si}_2\text{O}_6]$ está representada en la Figura 13.8a y es idéntica a las encontradas en varias fases de Zintl como en la recurrente BaSi (donde $\text{Si}^{2-} \equiv \Psi$ -S) (Figura 13.8b). De hecho, la subestructura BaSi de la fase a alta temperatura del silicato $\text{Ba}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ es casi idéntica a la estructura de la aleación BaSi, proporcionando otro ejemplo de aleación real rellena de oxígeno.

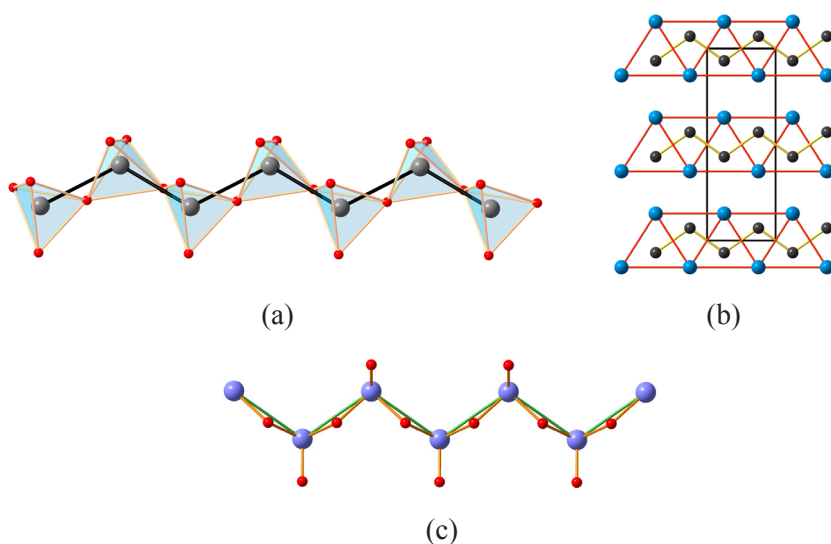


Figura 13.8. (a) Estructura del anión $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ en forma de cadena simple no ramificada en $\text{Na}_4\{uB, 2, 1^1_\infty\}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Se puede apreciar la similitud entre la subred de Si y el azufre fibroso. (b) Estructura B33 de la fase de Zintl BaSi donde los átomos de Si (Ψ -S) forman cadenas similares a las de $\text{Na}_4[\text{Si}_2\text{O}_6]$. (c) Cadena infinita de átomos de Se en el subóxido SeO_2 similar a la formada por los átomos de Si (Ψ -S) en BaSi. Si tenemos en cuenta el par libre (E) de los átomos de Se, SeO_2 puede formularse como $\text{SeO}_2(\text{E})$ equivalente a SeO_3 . Si: gris; O: rojo; Ba: azul; Se: violeta.

Hay que recordar que la cadena de átomos de Si (Ψ -S) en BaSi es igual al esqueleto de Se en el subóxido SeO_2 representado en la Figura 13.8c. Como ya vimos en el Capítulo 10 (Figura 10.17) uno de los pares libres (E) de los átomos de Se no está ocupado por oxígenos. Si el compuesto se formulara como (E) SeO_2 , equivaldría al polianión $[\text{SiO}_3]^{2-} \equiv (\text{SO}_3)$ en BaSiO_3 .

Un estudio completo de los siliciuros, germaniuros y estannuros de los metales alcalinotérreos fue publicado en [24] y recordemos que su comporta-

miento frente a la presión también fue discutido en el Capítulo 4 (Figura 4.9) al tratar la equivalencia estructural entre BaSn y BaSnO₃.

13.7.2. Silicatos con cadenas simples ramificadas:

El esqueleto $\Psi\text{-P}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ en la estructura de

$\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Ti}[\text{Si}_2\text{Si}_2\text{Si}_2\text{O}_{18}]\text{O}_2$

Entre los silicatos con cadenas simples con ramificación abierta se encuentra el mineral aenigmatita $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Ti}[\text{Si}_2^{[1;3]}\text{Si}_2^{[1;2]}\text{Si}_2^{[1;1]}\text{O}_{18}]\text{O}_2$. Su esqueleto tetraédrico $[\text{TO}_4]$ se ha representado en la Figura 13.9a y consiste en átomos de Si bi- y tri-conectados que encuentran explicación dentro del ZKC. Si los átomos de Na, Fe y Ti donaran 16 electrones por fórmula, 4 e⁻ serían transferidos a los 2 átomos de O no unidos a Si mientras que los otros 12 e⁻, sería transferidos al esqueleto de Si, convirtiendo 2 Si en $\Psi\text{-P}$, 2 en $\Psi\text{-S}$ y 2 en $\Psi\text{-Cl}$, con pseudo-fórmula final $\Psi\text{-P}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$. Aunque este esqueleto no se ha encontrado aún en fases de Zintl, dos de esas fases, NaAsS₂ y NaAsSe₂ [25], tienen la misma Ψ -estequiometría.

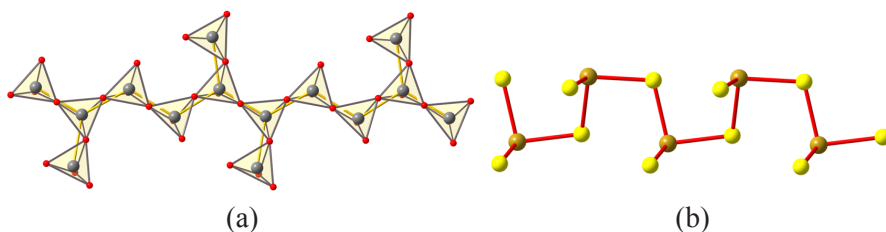


Figura 13.9. (a) Cadena simple de ramificación abierta en el mineral aenigmatita $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Ti}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\text{O}_2$. Los átomos de Si son convertidos en 2 $\Psi\text{-P}$, 2 $\Psi\text{-S}$ y 2 $\Psi\text{-Cl}$, con estequiometría $\Psi\text{-P}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$. (b) Cadena de ramificación abierta en el polianión de Zintl $[\text{AsS}_2]^-$ ($\Psi\text{-PSCl}$) en el compuesto NaAsS₂. Si: gris; O: rojo; As: marrón; S: amarillo.

El anión $[\text{AsS}_2]^-$ difiere del anión $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ de la aenigmatita, en la periodicidad de las ramas de las cadenas. En NaAsSe₂ (Figura 13.9b), uno de cada dos átomos de la cadena troncal se ramifica formando un enlace As–S ($\Psi\text{-As-Cl}$), mientras que, en el silicato (Figura 13.9a), dos tetraedros adyacentes ramificados alternan con otros dos no ramificados. Las periodicidades son, por tanto, $P = 2$ y $P = 4$ para la fase de Zintl y el silicato, respectivamente.

13.7.3. Silicatos de cadena simple con ramificación cerrada: El esqueleto $\Psi\text{-PS}$ del anión $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{12-}$ en $\text{Na}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}]$

El mineral vlasovita $\text{Na}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_4^{[1;3]}\text{Si}_4^{[1;2]}\text{O}_{22}]$ contiene aniones en forma de cadenas simples con ramificación cerrada. El polianión $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{12-}$ se ha representado en la Figura 13.10a. Su estructura satisface el ZKC ya que los

átomos de sodio y zirconio donarían $12 e^-$ a los ocho átomos de silicio. 4 electrones transformarían 4 Si en Ψ -P y los otros $8 e^-$ transformarían otros 4 Si en Ψ -S. La estequiometría resultante es Ψ -PS. Una cadena similar existe en el polimorfo a temperatura ambiente de la fase de Zintl Ba_3Ge_4 [26] cuyo anión $[Ge_4]^{6-}$ está representado en la Figura 13.10b. En Ba_3Ge_4 , los 3 átomos de Ba donarían $6 e^-$ a los 4 átomos de Ge convirtiendo 2 de ellos en Ψ -As y los otros 2 en Ψ -Se, con fórmula final Ψ -AsSe.

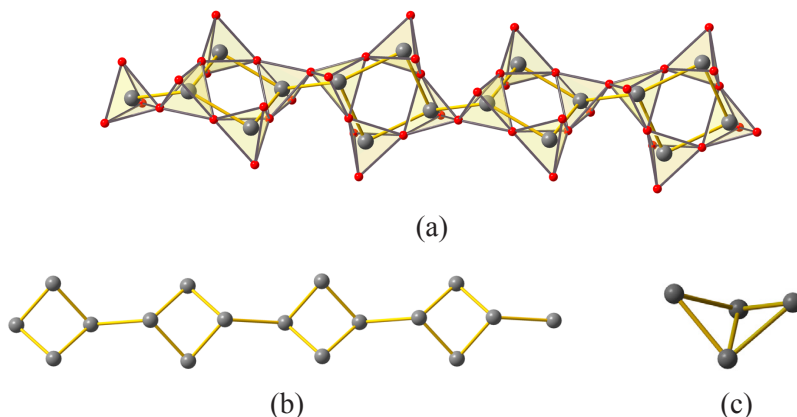


Figura 13.10. (a) Cadena simple de ramificación cerrada presente en el mineral vlasovita $Na_4Zr_2\{IB, 6, 1^1_{\infty}\}[Si_8O_{22}]$, compuesta por átomos Ψ -P y Ψ -S en relación 1:1. (b) Este mismo tipo de cadena la forman los átomos de Ge en la fase de Zintl Ba_3Ge_4 . (c) Polianión $[Ge_4]^{6-}$ con estructura tipo mariposa que coexiste junto al polianión polimerizado (c) en la fase de Zintl Ba_3Ge_4 . La cadena en (b) es un polímero del anión en (c) si en este se rompe su enlace central.

En la fase de Zintl Ba_3Ge_4 coexisten dos tipos de polianiones: uno en forma de las mencionadas cadenas Ψ -As₂Se₂, similares a las de Ψ -PS en la vlasovita, (Figura 13.10b) y el otro en forma de mariposa $[Ge_4]^{6-}$ (Ψ -As₂Se₂) representado en la Figura 13.10c. Recordemos que el anión *mariposa* ya fue descrito en el Capítulo 5 (Figura 5.7) y puede derivarse de la reducción de una molécula tetraédrica de As₄ a $[As_4]^{2-}$ al romper uno de los enlaces As-As del tetraedro según el esquema $[Ge_4] \rightarrow [Ge_4]^{4-} \equiv [\Psi-As_4] \rightarrow [Ge_4]^{6-} \equiv [\Psi-As_4]^{2-} \equiv [\Psi-As_2Se_2]$, creando así la estructura de la Figura 13.10c.

Si nos fijamos con atención en la cadena infinita de la Figura 13.10b veremos que en realidad es una condensación de los aniones tipo *mariposa* $[Ge_4]^{6-}$ (Figura 13.10c). Si, en este último, se rompiera el enlace central Ge-Ge, se formarían los cuadrados del polímero de la Figura 13.10b cuyos dos átomos extremos tenderían a saturar los enlaces rotos, polimerizándose como en el polianión de la Figura 13.9b.

13.7.4. El esqueleto Ψ - SiS_2 en la estructura de $\text{V}[\text{SiP}_2\text{O}_8]\text{O}$

$\text{V}[\text{SiP}_2\text{O}_8]\text{O}$ también pertenece a este grupo. Como puede verse en la Figura 13.11a, la subred SiP_2 consiste en cadenas simples con ramificación cerrada de periodicidad ($P=2$). Los átomos de Si se encuentran tetra-conectados mientras que los átomos de P están bi-conectados. El compuesto podría formularse como $\text{V}[\text{Si}^{[1:4]}\text{P}_2^{[1:2]}\text{O}_8]\text{O}$ y la conectividad de Si y P satisface el ZKC: El grupo VO podría considerarse como dador de dos electrones, que transferidos a los átomos de P, se convertirían en Ψ -S (bi-conectados) que hacen de puente entre dos átomos de Si. Los átomos de Si inalterados (tetra-conectados) junto a los átomos de Ψ -S formarían el esqueleto de la Figura 13.11a de fórmula Ψ - SiS_2 . El esqueleto [T] es similar al de la fase de Zintl K_2SiP_2 (Ψ - SiS_2) [27] y al del propio SiS_2 [28] (Figura 13.11b), así como al de la estructura análoga de la sílice fibrosa SiO_2 que fue discutida en el Capítulo 10 (Figura 10.6).

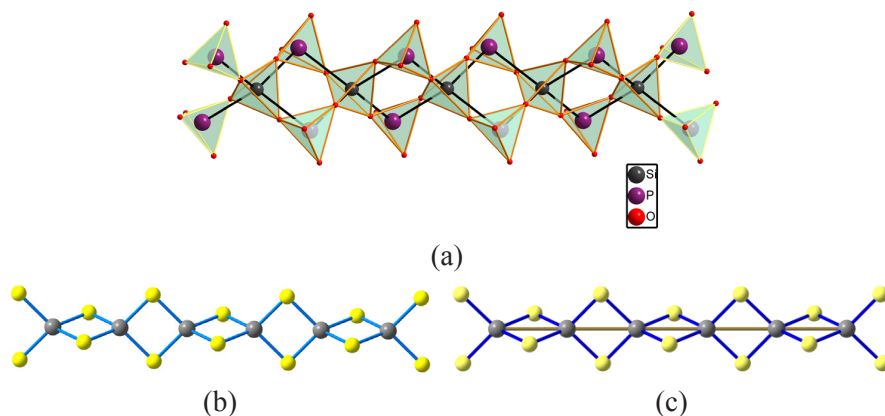


Figura 13.11. (a) Estructura en forma de cadena simple de ramificación cerrada del anión $[\text{SiP}_2\text{O}_8]^{2-}$ del compuesto $\text{V}[\text{SiP}_2\text{O}_8]\text{O}$. El esqueleto $[\text{SiP}_2]$ con pseudoestequiometría Ψ - SiS_2 , adopta la misma conformación que el propio SiS_2 (b). (c) Estructura de SiS_2 en la que los átomos de Si se han conectado con líneas que simulan los enlaces $\text{Si}=\text{Si}=\text{Si}$ del tipo cumuleno. Si: gris; P: violeta; O: rojo; S: amarillo. Reproducido de Vegas A. (2013) [20].

El polianión $[\text{SiP}_2\text{O}_8]^{2-}$ de la Figura 13.11a nos ofrece otro ejemplo de cómo los tetraedros $[\text{TO}_4]$ no se enlazan de manera arbitraria. Si los átomos de Si y P adoptaran una coordinación tetraédrica en función de su tamaño relativo al del O, los tetraedros PO_4 y SiO_4 podrían estar localizados indistintamente en cualquier posición de la cadena. Sin embargo, la Figura 13.11a nos dice que los átomos de P (más electronegativos) han aceptado electrones convirtiéndose en Ψ -S, como demuestra su bi-conectividad, haciendo de puente entre dos átomos de Si que quedan inalterados (tetra-conectados).

Si consideramos únicamente la subred de Si, la cadena lineal infinita formada por ellos, podría verse como un sílicocumuleno $\cdots\text{Si}=\text{Si}=\text{Si}=\text{Si}=\text{Si}\cdots$ (ver Figura 13.11c). Una cadena así no se conoce ni en el C ni en el Si. La gran cantidad de dobles enlaces conjugados la convertirían en una sustancia enormemente reactiva. Por ello, un par de átomos de S o de O en los compuestos SiS_2 e SiO_2 , respectivamente, se localizarían cerca de los dobles enlaces $\text{Si}=\text{Si}$ capturando cada uno de ellos un par de electrones de cada enlace.

Podríamos ir mas lejos y decir que la posición de los átomos de S(O) localizados en planos alternos, mutuamente perpendiculares, concuerda con el modelo de enlace de valencia en el que los enlaces π formados por dos orbitales p_y y p_z deberían solapar también en planos perpendiculares. En este caso especial, los pares $\text{S}\cdots\text{S}$ y $\text{O}\cdots\text{O}$ que forman las aristas comunes de los tetraedros SiS_4 (o SiO_4) equivaldrían a moléculas $\text{S}=\text{S}$ y $\text{O}=\text{O}$ disociadas, al capturar los 4 e^- de los dobles enlaces $\text{Si}=\text{Si}$.

La discusión anterior podría considerarse inapropiada en un texto de esta naturaleza pero, sin embargo, hay que dejar constancia de la existencia de moléculas de menor tamaño que también se ajustan al modelo descrito como vimos en el Capítulo 10 (Figura 10.6). Una de ellas es el subóxido C_3O_2 [29], representado en la Figura 13.12a. Los 3 átomos de C forman dos enlaces conjugados $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, saturados en sus extremos por dos átomos de O. Las distancias $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{O}$ son de 1.14 Å y 1.25 Å respectivamente.

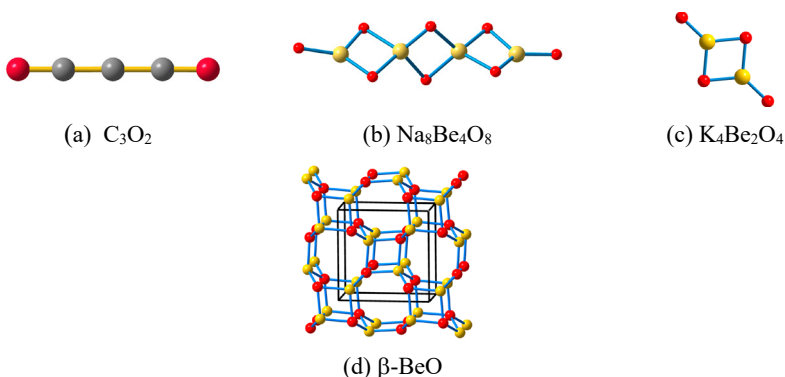


Figura 13.12. (a) Estructura lineal de la molécula de C_3O_2 formada por 2 dobles enlaces conjugados $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ saturados en sus extremos por 2 átomos de O. (b) Polianión $[\text{Be}_4\text{O}_8]^{8-}$ en $\text{Na}_8\text{Be}_4\text{O}_8$, isoelectrónico con una molécula de $\Psi\text{-C}_4\text{O}_8$. (c) Polianión $[\text{Be}_2\text{O}_4]^{4-}$ en $\text{K}_4\text{Be}_2\text{O}_4$ equivalente a un pseudo-dímero de CO_2 [$\Psi\text{-C}_2\text{O}_4$]. Ambos dímeros son fragmentos de la estructura de $\beta\text{-BeO}$ representada en (d) al romper enlaces Be-O por adición de los e^- de los átomos de Na y K. Compárese la Figura (c) con la parte central de la Figura (d). C: gris, Be: ocre, O: rojo.

Además, existen polianiones oxigenados que admiten comparación con la molécula de C_3O_2 . Dos de ellos se encuentran en los berilatos $Na_8Be_4O_8$ [30] y $K_4Be_2O_4$ [31] que contienen aniones $[Be_4O_8]^{8-}$ y $[Be_2O_4]^{4-}$, representados en las Figuras 13.12b y 13.12c, respectivamente. En el primero, los $8 e^-$ transferidos por los átomos de K transforman a los 4 átomos de Be en $\Psi-C$, en la forma de un oligocumuleno $C = C = C = C$ en el que 6 átomos de O se sitúan próximos a los dobles enlaces conjugados y 2 átomos de O adicionales saturan los carbonos terminales. El anión puede considerarse como un tetrámero $[\Psi-CO_2]_4$.

De igual forma puede interpretarse $K_4Be_2O_4$ cuyo anión $[Be_2O_4]^{4-}$ es electrónicamente equivalente al dímero $[\Psi-CO_2]_2$. En la Figura 13.12d hemos incluido la estructura de β -BeO [32] para mostrar que, tanto el tetrámero $[\Psi-CO_2]_4$ como el dímero $[\Psi-CO_2]_2$, son fragmentos de ella. Los fragmentos podrían extraerse al reducir el esqueleto con los electrones transferidos por los átomos de K: otro ejemplo de continuidad entre moléculas y sólidos.

13.7.5. Silicatos con cadenas dobles: El esqueleto $\Psi-P_2S_4$ en el anfíbol xonotlita $Ca_6[Si_2Si_4O_{17}](OH)_2$

Las dobles cadenas son constitutivas de los anfíboles, uno de los minerales más abundantes en la naturaleza. De ellos, vamos a describir el mineral xonotlita, $Ca_6[Si_2^{[1;3]}Si_4^{[1;2]}O_{17}](OH)_2$, un silicato que posee dobles cadenas no ramificadas de periodicidad 2 (*zweier*) [33] con 2 átomos de Si tri-conectados y 4 biconectados. A continuación demostraremos la aplicabilidad del ZKC. El anión $[Si_6O_{17}]^{10-}$ está representado en la Figura 13.13a y está formado por cadenas de octaciclos que comparten una arista. En ellas, un tercio de los átomos T están tri-conectados y dos tercios están bi-conectados. Los 6 átomos de Ca pueden donar $12 e^-$ por fórmula; dos de ellos neutralizarían los dos grupos OH y los $10 e^-$ restantes convertirían 2 Si en $\Psi-P$ (tri-conectados) y otros 4 Si en $\Psi-S$ (bi-conectados). La fórmula resultante es $\Psi-P_2S_4$.

La pseudo-fórmula $\Psi-P_2S_4$ correspondería a la de un polianión de Zintl cuyo esqueleto de Si se ha representado en perspectiva en la Figura 13.13b. Visto en perspectiva este esqueleto de Si coincide con un fragmento de la estructura de $CaAl_2O_4$ (Figura 12.15a) que contiene el esqueleto $[\Psi-Si_2O_4]$. Si a este esqueleto tetra-conectado de $\Psi-Si$ pudiéramos suministrarle 5 electrones adicionales, entonces, el fragmento de Si de la Figura 13.13c se desprendería como una cadena doble de $\Psi-PS_2$. Los 5 electrones vendrían de los 6 electrones de los 3 átomos de Ca en la xonotlita. Un e^- neutralizaría un grupo OH; de los 5 restantes uno transformaría $Si \rightarrow \Psi-P$ y 4 e^- transformarían $2 Si \rightarrow 2 \Psi-S$. La doble cadena de Si representada en

la Figura 13.13b también podría contemplarse a la luz del proceso de *filtración* discutido en el Capítulo 9 (Figura 9.1).

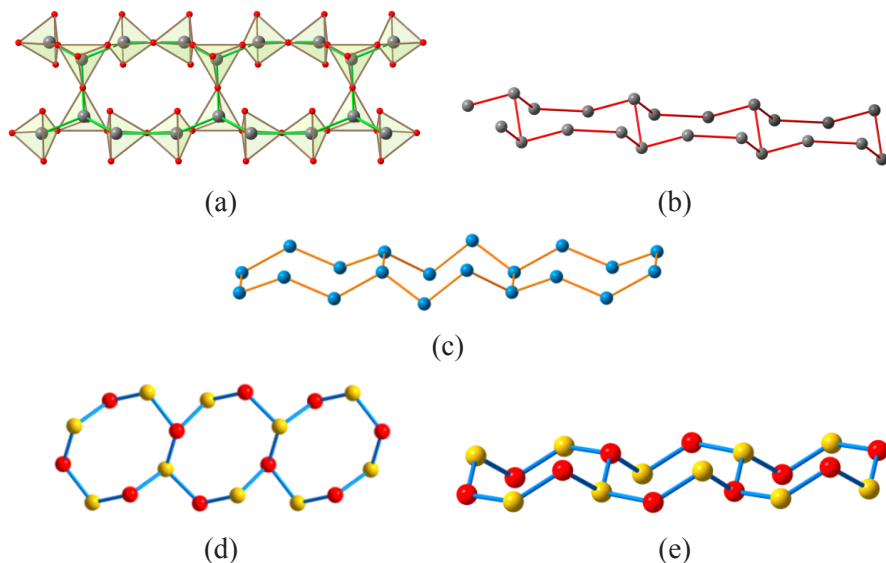


Figura 13.13. (a) Doble cadena de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ en la xonotlite $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$. El esqueleto $[\text{T}]$ correspondería al de un polianión de Zintl de estequiometría $\Psi\text{-P}_2\text{S}_4$, representado en (b). Este polianión consiste en cadenas de octógonos que se asemejan a hexágonos en conformación de silla. (c) Doble cadena aislada de la estructura de $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \equiv \text{Ca}^{2+}[\Psi\text{-SiO}_2]$. (d) Cadena de octógonos aislada de la estructura de $\beta\text{-BeO}$, similar a la de la xonotlite, cuya conformación, representada en (e), es más parecida a la del anfíbol que la obtenida de CaAl_2O_4 in (c).

Hay que resaltar que los fragmentos de las Figuras 13.13b y 13.13c tienen la misma conectividad a pesar de que difieran en su conformación. La doble cadena de la Figura 13.13a equivaldría también a un fragmento separado de la estructura de $\beta\text{-BeO}$ descrita en la Figura 13.12d. Tales fragmentos, representados en las Figuras 13.13d y 13.13e, tienen una conformación más ajustada a la de las dobles cadenas de la xonotlita.

En las referencias [1, 2] el lector puede comprobar que el anfíbol tremolita $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ [34] contiene una doble cadena de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ semejante a la de la xonotlita. El interés de este compuesto radica en que, al aplicar el ZKC, el esqueleto de Si_8 se convierte en $\Psi\text{-P}_4\text{S}_4$, cuyo esqueleto $[\text{T}]$ es isoestructural al de los átomos de Sb en la fase de Zintl KSb_2 en la que la subunidad $[\text{Sb}_2]^-$ se convierte en $\Psi\text{-SbTe} \equiv \Psi\text{-PS}$.

13.7.6. La estructura de la sillimanita

A este grupo de compuestos con aniones en forma de cadena doble, pertenece también el mineral sillimanita $\text{Al}_2^{[6]}[\text{Al}_2^{[1;3]}\text{Si}_2^{[1;3]}\text{O}_{10}]$ [35] que contiene átomos de $\text{Al}^{[6]}$ y de $\text{Al}^{[4]}$. Los últimos forman, junto con los átomos de Si el polianión $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$. Los átomos de Al muestran también aquí un comportamiento anfótero. Un átomo de $\text{Al}^{[6]}$ (por fórmula) donaría sus electrones de valencia tanto al átomo de $\text{Al}^{[4]}$ ($2e^-$) como al átomo de Si ($1e^-$), convirtiendo a ambos en Ψ -P. El compuesto podría formularse como $\text{Al}^{[6]}[\text{Al}^{[4]}\text{Si}^{[4]}\text{O}_5]$ y consecuentemente, la subred de átomos T del silicato $[\text{AlSiO}_5]^{3-} \equiv \Psi\text{-P}_2\text{O}_5$, representada en la Figura 13.14a, adopta un esqueleto tri-conectado, característico de los penteles y similar a la red de Sb en Sb_2O_3 (Figura 13.14b) que fue discutida en el Capítulo 10.

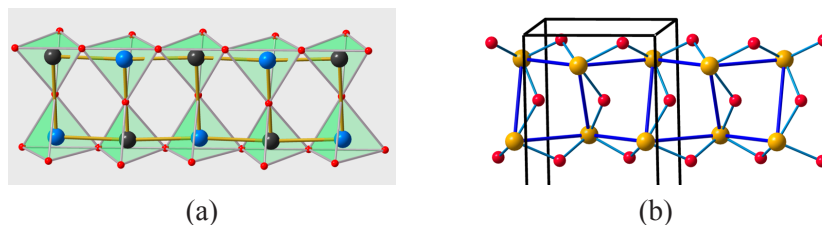


Figura 13.14. (a) Cadena doble de tetraedros tri-conectados $[\text{SiO}_4]$ y $[\text{AlO}_4]$ existentes en la sillimanita, $\text{Al}_2^{[6]}[\text{Al}_2^{[1;3]}\text{Si}_2^{[1;3]}\text{O}_{10}]$. Los átomos de O se sitúan entre los átomos de Al y Si, y en los pares solitarios de cada átomo (todos convertidos en Ψ -P). Esta estructura es similar a la del óxido $(\text{E})_2\text{Sb}_2\text{O}_3$ representada en (b). Ambas estructuras difieren en que la sillimanita posee un átomo de O extra localizado en los LP de los átomos de Sb.

En la sillimanita, sin embargo, su mayor contenido en oxígeno hace que los átomos de O adicionales ocupen las posiciones de los LP de los átomos de Ψ -P que estaban vacantes en la estructura de Sb_2O_3 . La coordinación sería igualmente tetraédrica si tenemos en cuenta la equivalencia entre átomos de O y pares libres discutida en el Capítulo 12. Sb_2O_3 podría así formularse como $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{E})_2$.

RESUMEN

Las estructuras de los silicatos son reinterpretadas y racionalizadas al aplicar el Concepto de Zintl-Klemm Extendido y la regla del octete generalizada de Pearson. Al igual que en los aluminatos, los silicatos que contienen metales muy electropositivos (alcalinos, alcalino térreos y tierras raras) forman esqueletos tridimensionales de átomos de $\text{Si}^{[4]}$ coordinados

tetraédricamente, que pueden interpretarse como si los átomos de Si se comportaran como polianiones de Zintl. De hecho, en cualquier silicato, como por ejemplo en $K_6[Si_3O_9]$, si ignoramos los átomos de O, subyace una fase de Zintl -en este caso K_6Si_3 - en la cual, los electrones transferidos por los átomos de K convierten a los átomos de Si en Ψ -S que adoptan la forma de anillos moleculares de S_3 . Los átomos de O, localizados cerca de los hipotéticos enlaces Si-Si de (2c, 2e) y a los LP asociados a cada pseudo-átomo, dan lugar a la coordinación tetraédrica $[SiO_4]$. La esfera de coordinación del silicio no depende del radio iónico de los cationes Si^{4+} sino del número de enlaces y de LP de cada átomo de Si. En este capítulo, el estudio se ha restringido a los oligoaluminatos, silicatos en anillo, silicatos en cadena, y silicatos con anillos dobles y con cadenas dobles.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Santamaría-Pérez D., Vegas A. and Liebau F. (2005) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. II. The structures of silicates. *Struct. Bond.* **118**, 121-177. <https://doi.org/10.1007/b137470>
- [2] Santamaría-Pérez D. (2006). Ph.D. Thesis, Universidad Carlos III, Leganés, Madrid, Spain. <http://hdl.handle.net/10261/11428>
- [3] Liebau F. (1985) Structural Chemistry of Silicates. Springer: Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-50076-3>
- [4] Santamaría-Pérez D. and Vegas A. (2003) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. I. The structures of ternary aluminates. *Acta Cryst. B* **59**, 305-323. <https://doi.org/10.1107/S0108768103005615>
- [5] Gillespie R.J. (1991) The VSEPR model of molecular geometry. Allyn and Bacon: Boston.
- [6] Beagley B., Eckersley G.H., Brown, D.P. and Miss Tomlinson D. (1969) Molecular structure of S_2Cl_2 . *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2300-2307. <https://doi.org/10.1039/tf9696502300>
- [7] von Schnering H.G., Wittmann M. and Sommer D. (1984) Zur Chemie und Strukturchemie der Phosphide und Polyphosphide. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **510**, 61-71. <https://doi.org/10.1002/zaac.19845100310>
- [8] Swick D.A. and Karle I.L. (1955) Structure and Internal Motion of C_2F_6 and Si_2Cl_6 Vapors. *J. Chem. Phys.* **23**, 1499-1504. <https://doi.org/10.1063/1.1742337>

- [9] Berger M., Auner N. and Bolte M. (2014) Hexabromo- and hexaiododisilane: small and simple molecules showing completely different crystal structures. *Acta Cryst. Section C: Structural Chemistry* **70**, 1088-1091. <https://doi.org/10.1107/S2053229614022992>
- [10] Eisenmann, B., Jordan, H. and Schäfer, H. (1983). Darstellung und Struktur von $\text{Ba}_6\text{Sn}_2\text{P}_6$. *Z. Naturforsch. B* **38**, 404-406. <https://doi.org/10.1515/znb-1983-0323>
- [11] Törnroos K.W., Calzaferri, G. and Imhof, R. (1995) Octachlorosilasesquioxane, $\text{Cl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$. *Acta Cryst. C Crystal Struct. Comm.* **51**, 1732-1735. <https://doi.org/10.1107/S0108270195004410>
- [12] Parthé E. and Engel N. (1986) Relations between tetrahedron connections and compositions for structures with tetrahedral anion complexes. *Acta Cryst. B* **42**, 538-544. <https://doi.org/10.1107/S0108768186097732>
- [13] Parthé E. and Chabot B. (1990) Classification of structures with anionic tetrahedron complexes using valence-electron criteria. *Acta Cryst. B* **46**, 7-23. <https://doi.org/10.1107/S0108768189008074>
- [14] Haile S. M., Maier J., Wuensch B. J., Laudise R. A. (1995). Structure of $\text{Na}_3\text{YSi}_6\text{O}_{15}$ - a unique silicate based on discrete Si_6O_{15} units, and a possible fast-ion conductor. *Acta Cryst. B* **51**, 673- 680. <https://doi.org/10.1107/S0108768194014096>
- [15] Hlukhyy V. and Fässler T.F. (2013) The New Alkali Cyclotrisilicate $\text{Cs}_8[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$. *Z. anorg. allg. Chem.* **639**, 231–233. <https://doi.org/10.1002/zaac.201200355>
- [16] Hoffmann S. and Fässler T.F. (2006) Condensation of $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ Anions in the Solid State to the Dimeric Cyclotrisilicate Anion $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$. *Inorg. Chem.* **45**, 7968–7972. <https://doi.org/10.1021/ic0610886>
- [17] Hoffmann S., Fässler T.F., Hoch C. and Röhr C. (2001). Alkali Metal Tetrelide–Tetrelates: “Double Salts” With $[\text{E}_4]^{4-}$ Zintl Anions (E = Si, Ge) and the First Dimeric Cyclotrisilicate Ions $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4398–4400. [https://doi.org/10.1002/15213773\(20011203\)40:23%3C4398::AIDANIE4398%3E3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/15213773(20011203)40:23%3C4398::AIDANIE4398%3E3.0.CO;2-9)
- [18] Hoffmann S. and Fässler T.F. (2006) Condensation of $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ Anions in the Solid State to the Dimeric Cyclotrisilicate Anion $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$. *Inorg. Chem.* **45**, 7968-7972. <https://doi.org/10.1021/ic0610886>

- [19] Werthmann R. and Hoppe R. (1981). On K_2SiO_3 -The first cyclotrisilicate of an alkali-metal as well as on Rb_2SiO_3 , Cs_2SiO_3 , Rb_2GeO_3 and Cs_2GeO_3 . *Rev. Chim. Minér.* **18**, 593–607.
- [20] Vegas A. (2013) An alternative approach to rationalizing the Structures of the cyclotrisilicates $Rb_{10}[Si_6O_{17}]$, $Rb_8[Si_6O_{16}]$ and $Na_3Y[Si_6O_{15}]$ by viewing them in the light of the Extended Zintl-Klemm Concept. *Acta Cryst. B* **69**, 356-361. <https://doi.org/10.1107/S2052519213013183>
- [21] Vegas A. & García-Baonza V. (2007) Pseudoatoms and preferred skeletons in crystals. *Acta Cryst. B* **63**, 339–345. <https://doi.org/10.1107/S0108768107019167>
- [22] Schartau (1974) Neue Titanate, Germanate und Silicate der Alkalimetalle. Universität Giessen, Germany.
- [23] Hastings H.M. and Sugihara G. *Fractals. A User's Guide for the Natural Sciences*, Oxford University Press: New York, 1994 (Chapter 1).
- [24] Rieger W. and Parthé E. (1967) Alkaline earth silicides, germanides, stannides with CrB structure type. *Acta Cryst.* **22**, 919-922. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67001793>
- [25] Palazzi M. and Jaulmes S. (1977) Metadithioarsenite sodique a chaines infinies. *Acta Cryst. B* **33**, 908-910. <https://doi.org/10.1107/S0567740877004968>
- [26] Zürcher F. and Nesper R. (1998) Ba_3Ge_4 : Polymerization of Zintl anions in the solid and bond stretching isomerism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 3314-3318. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19981217\)37:23%3C3314::AIDANIE3314%3E3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19981217)37:23%3C3314::AIDANIE3314%3E3.0.CO;2-L)
- [27] Eisenmann B. and Somer M. (1984) K_2SiP_2 , ein Phosphidopolysilicat (IV). *Z. Naturforsch. B* **39**, 736-738. <https://doi.org/10.1515/znb-1984-0607>
- [28] Zintl E. and Loosen K. (1935) Siliciumdisulfid, ein anorganischer Faserstoff mit Kettenmolekülen. *Z. Phys. Chem.* **174**, 301-311.
- [29] Ellern A., Drews T. and Seppelt K. (1950) The structure of carbon suboxide, C_3O_2 , in the solid state. *Z. anorg. allg. Chem.* **627**, 73-76. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200101\)627:1%3C73::AID-ZAAC73%3E3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200101)627:1%3C73::AID-ZAAC73%3E3.0.CO;2-A)

- [30] Schuldt, D. and Hoppe, R. (1950) Ueber Synthese und Aufbau von $\text{Na}_2(\text{BeO}_2)$: $\text{Na}_3(\text{OBeO}_2\text{BeO}_2\text{BeO}_2\text{BeO})$ *Z. anorg. allg. Chem.* **578** (1989) 119-132. <https://doi.org/10.1002/zaac.19895780114>
- [31] Kastner, P. and Hoppe, R. (1974) Das erste Oxoberyllat mit Inselstruktur: $\text{K}_4(\text{Be}_2\text{O}_4)$ *Naturwiss.* **61**, 79-79. DOI: 10.1007/BF0059620277
- [32] Smith D.K.jr., Cline C.F. and Austerman S.B. (1967) The crystal structure of beta-beryllia. *Acta Cryst.* **18**, 393-397. <https://doi.org/10.1107/S0365110X650008>
- [33] Eberhard, E., Hamid S.A and Röttger B. (1981) Strukturverfeinerung und polytypie von Xonotlit $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$. *Z. Kristallogr.* **154**, 271-272. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecord-Detail&idt=PASCALGEODEBRGM8120287162>
- [34] Gottschalk M., Najorka J. and Andrut M. (1998) Structural and compositional characterization of synthetic (Ca,Sr)-tremolite and (Ca,Sr)-diopside solid solution. *Phys. Chem. Min.* **25**, 415-428. <https://doi.org/10.1007/s002690050131>
- [35] Burnham Ch. W. (2010) Refinement of the crystal structure of sillimanite. *Z. Kristallogr. - Crystalline Materials* **118**, 1-2. <https://doi.org/10.1524/zkri.1963.118.1-2.127>

14

CAPÍTULO 14. El Concepto de Zintl-Klemm Extendido. Silicatos (II): Silicatos laminares y tectosilicatos

14.1. SILICATOS LAMINARES

Pertencen a esta familia los silicatos que contienen capas bi-dimensionales infinitas de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ en las que cada tetraedro comparte tres de sus cuatro átomos de O. Las capas contienen anillos de n miembros, donde n varía desde 3 a 10 e incluso mayores. En algunos compuestos, las láminas contienen anillos de diferente dimensionalidad. Al igual que en los compuestos del Capítulo 13, la referencia [1] contiene una lista exhaustiva de los silicatos de este tipo.

Están divididos en grupos según la multiplicidad de las capas, el grado de ramificación y la periodicidad de las cadenas fundamentales que forma las capas, tal como se indica en la Tabla 14.1. El lector puede encontrar en [1] los símbolos que definen la nomenclatura.

Tabla 14.1. Silicatos laminares

Silicatos con láminas simples	
· Láminas simples no ramificadas	$\{uB, 1^2_\infty\}$ $\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$
· Láminas simples con ramificación abierta	$\{oB, 1^2_\infty\}$ $\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$
· Láminas simples con ramificación cerrada	$\{lB, 1^2_\infty\}$ $\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$
Silicatos con láminas dobles	
· Láminas dobles no ramificadas	$\{uB, 2^2_\infty\}$ $\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$
· Láminas dobles con ramificación abierta	$\{oB, 2^2_\infty\}$ $\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$
· Láminas dobles con ramificación cerrada	$\{lB, 2^2_\infty\}$ $\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$

14.2. SILICATOS EN FORMA DE CAPAS SIMPLES: SILICIO COMO $\Psi\text{-P}$

De estos compuestos describiremos 2 ejemplos: el primero corresponde a la familia de los filosilicatos, de los que hemos seleccionado la estructura de una mica, de fórmula $\text{KFe(II)}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ [2]. Las láminas de mica constan de dos capas octaédricas de Fe(II)O_6 entre las cuales se sitúa una capa tetraédrica de composición $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$. Los átomos de K se alojan en el espacio interlaminaar, coordinados por los átomos de O de las capas octaédricas así como por los grupos (OH).

La capa tetraédrica $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ está representada en la Figura 14.1 en la que los átomos de Al/Si (Ψ -P) están conectados por líneas azules para resaltar la tri-conectividad de la red plana 6^3 . La conectividad 3 satisface el ZKC si admitimos que 1 átomo de K y 3 de Fe donarían 7 electrones. Dos de ellos serían transferidos a los 2 grupos OH y los 5 restantes convertirían al átomo de Al ($2 e^-$) y a los 3 de Si ($1 e^-$) en Ψ -P tri-conectado, de acuerdo con la estructuras de los penteles. Capas tetraédricas similares existen en otros silicatos como caolinita, talco, pirofilita, sepiolita, etc.

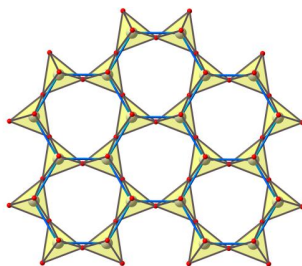


Figura 14.1.- 41 Capa tetraédrica plana de la mica $\text{KFe(II)}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Los átomos de Al y Si, conectados por líneas azules forman una red plana 6^3 casi regular. Al/Si: gris, O: rojo.

El segundo ejemplo proviene de la familia de compuestos $A_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$), que también satisfacen el ZKC. La transferencia de 2 electrones de los metales alcalinos a los átomos de Si convierten a estos en Ψ -P, con la esperada tri-conectividad de los penteles, como veremos a continuación:

$\text{Li}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ es dimorfo ($Pbcn$ y $Ccc2$) [3, 4] y en $\text{Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ dos de sus fases están relacionadas con las de Li. Se trata de las fases α ($Pbcn$) y β ($P2_1/a$) (véase la Figura 14.2). El compuesto de Na tiene otros polimorfos que serán discutidos más adelante. En las fases de Li, los átomos de Si están tri-conectados formando capas corrugadas de anillos hexagonales muy distorsionados en conformación de silla.

En los compuestos de Na, la fase β ($P2_1/a$) es estable en condiciones normales. Los átomos de Na forman capas cuadradas corrugadas que alternan con capas alabeadas $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ de anillos hexagonales muy deformados. Una de estas capas está representada en la Figura 14.2a.

El esqueleto tetraédrico $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ es muy similar al de la fase $Pnma$ de P_2O_5 representado en la Figura 14.2b y discutido en el Capítulo 10. La Figura 14.2 muestra que ambos esqueletos, P_2O_5 y $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-} \equiv \Psi\text{-P}_2\text{O}_5$, reproducen, a su vez, la estructura distorsionada tipo-As del P, representada en la Figura 14.2c (véase el Capítulo 8).

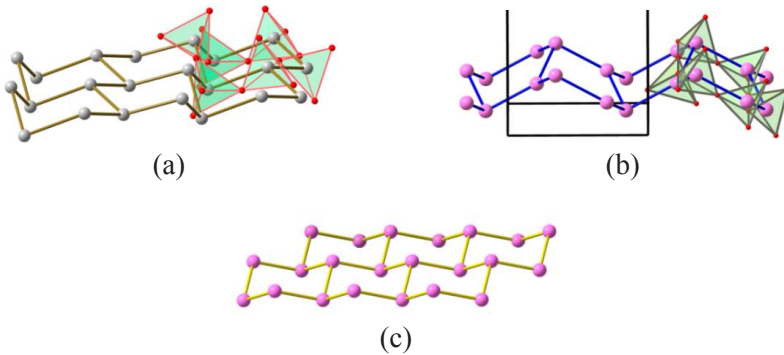


Figura 14.2. (a) Esqueleto de Si en la fase $\beta\text{-Na}_2\text{SiO}_4$ ($P2_1/a$) que forma una red tri-conectada de tipo As. (b) Estructura de una capa de la fase $Pnma$ de P_2O_5 cuyo esqueleto de P es similar al de (a). Ambos esqueletos (a) y (b) son distorsiones de la estructura tipo-As del P elemental representada en (c).

A altas presiones, la fase $\alpha\text{-Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ ($Pbcn$) [5] estabiliza el esqueleto de Si representado en la Figura 14.3a. Este esqueleto ya nos es familiar pues, fue descrito en el Capítulo 10, y se asemeja al del mineral claudetita (As_2O_3), representado en la Figura 14.3b. Además, reproduce la estructura del P negro representada en la Figura 14.3c (véanse Capítulos 9 y 10). La estructura $\alpha\text{-Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ nos ofrece un nuevo ejemplo de cómo la estructura del P se preserva no solamente en el óxido homólogo As_2O_3 , sino también, de acuerdo con el ZKC, en los polianiones $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-} \equiv \Psi\text{-P}_2\text{O}_5$.

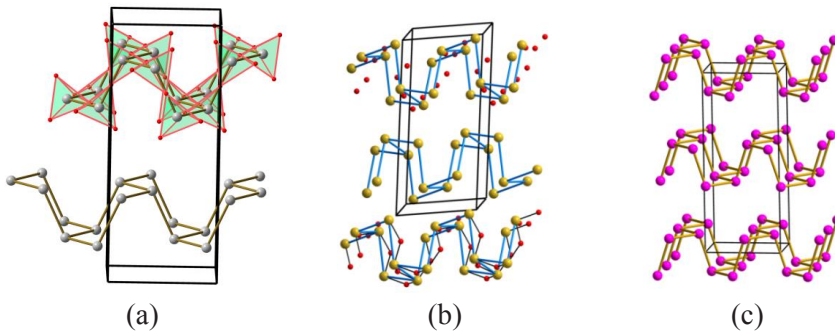


Figura 14.3. (a) Estructura en capas de los aniones $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-} \equiv \Psi\text{-P}_2\text{O}_5$ en $\alpha\text{-Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ ($Pbcn$). Los átomos de Na se han omitido. Las capas aniónicas adoptan la estructura del P negro representado en (c). En la capa superior se ha representado el esqueleto $[\text{TO}_4]$ y en la capa inferior, el esqueleto aislado de Si para compararlo con el del P negro en (c). (b) Estructura de As_2O_3 (claudetita) cuyo esqueleto de As reproduce la estructura del P negro en (c). Si: gris, O: rojo, As: ocre, O: rojo, P: púrpura.

En los polianiones $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, tres átomos de O se sitúan cerca de los 3 enlaces Si–Si, mientras que el cuarto átomo de O se aproxima al par libre (**E**) de los Ψ -P, formando los tetraedros SiO_4 representados en la Figura 14.3a. Recordemos que las posiciones de los **LP** están vacantes en As_2O_3 , un compuesto que, una vez más, podríamos formular como (**E**) As_2O_3 (Figura 14.3b).

En los restantes polimorfos laminares de $\text{Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ (δ : $P2_1/n$, ε : $Pbc2_1$, C : $P2_1/c$) las capas tri-conectadas están constituidas por anillos hexagonales más o menos irregulares. En la fase δ [6], los anillos hexagonales adoptan una conformación de bote, como muestra la Figura 14.4a. Los tetraedros SiO_4 se han dibujado en uno de los anillos. Recordemos que estas mismas capas hexagonales, discutidas en el Capítulo 10, eran constituyentes del óxido análogo V_2O_5 (Figura 10.14a) y también porque el mismo esqueleto de Si(Ψ -P) puede extraerse del esqueleto de Si en la tridymita (SiO_2) (ver Figura 14.4b), así como de la subestructura [AlP] de la metavariscita ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [7] (Figura 14.4c). La estructura completa se representó en la Figura 8.4b y también fue objeto de estudio en el proceso de *filtración* tratado en los Capítulos 9 y 10 (Figura 10.14).

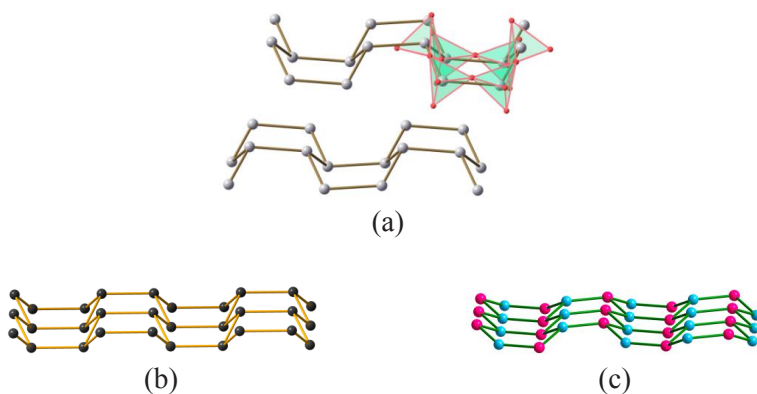
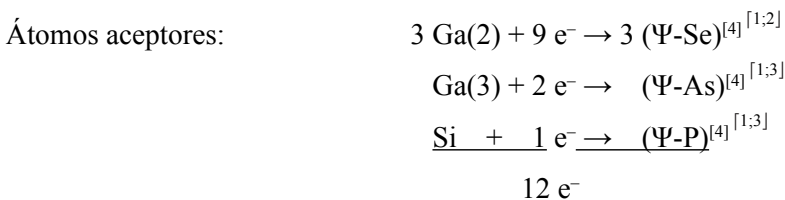
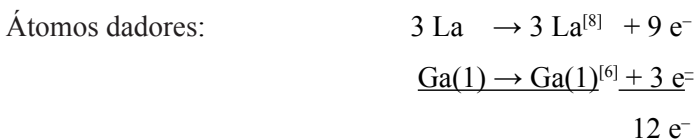


Figura 14.4. (a) Esqueleto de Si en la fase δ - Na_2SiO_4 ($P2_1/n$). Los átomos de Si (Ψ -P) están tri-conectada formando con anillos hexagonales en bote, en lugar de las sillas distorsionadas de la Figura 14.2. Las capas de $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-} \equiv \Psi\text{-P}_2\text{O}_5$ son isoestructurales a las del óxido V_2O_5 descrito en el Capítulo 10. La subred de Si deriva de la subred de Si hexagonal de la tridymita, representada en (b) y de la estructura de la metavariscita $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ representada en (c) y descrita en el Capítulo 10.

14.3. LA ESTRUCTURA DE $\Psi\text{-P}_2\text{S}_3$: $\text{La}_3\text{Ga}[\text{Ga}_4\text{SiO}_{14}]$ Y LA FASE DE Zintl $\text{Yb}_3[\text{Ge}_5\Box]$

Otro compuesto que merece atención es el silicogalato $\text{La}_3\text{Ga}^{[6]}[\text{Ga}_3^{[4]}_{[1;2]}\text{Ga}^{[4]}_{[1;3]}\text{Si}^{[4]}_{[1;3]}\text{O}_{14}]$ [8]. La estructura es trigonal $P321$, con $Z = 1$. Como

en aluminatos y silicatos, este compuesto también contiene un átomo de Ga^[6] [Ga(1)] por fórmula, mientras que los otros cuatro átomos de Ga^[4] así como el átomo Si^[4] forman un esqueleto tetraédrico [TO₄] de fórmula [Ga(2)₃Ga(3)SiO₁₄]¹²⁻ representado en la Figura 14.5a. El siguiente esquema resume la transferencia electrónica que justifica su conectividad:



Los tres átomos de La y el átomo de Ga^[6] actúan como bases, donando 12 electrones. Un e⁻ convertiría el átomo de Si en Ψ-P; 2 e⁻ transformarían el átomo de Ga(3) en Ψ-As y los 9 e⁻ restantes, transferidos a los 3 átomos de Ga(2), convertirían a éstos en Ψ-Se. El resultado es una capa aniónica de composición Ψ-PAsSe₃, representada en la Figura 14.5a. Los átomos de Ψ-As y Ψ-P (Ga(3)^[4] y Si^[4] respectivamente) están tri-conectados mientras que los 3 átomos de Ψ-Se [Ga(2)^[4]] están bi-conectados. La relación de átomos tri-/bi-conectados es 2:3, dando lugar a anillos de 12 miembros, visibles en la Figura 14.5a. Tanto en esta Figura como en la Figura 14.5c, que representa la subred catiónica desprovista de átomos de O, los átomos tri-conectados [Ga(3) y Si] están representados como esferas negras mientras que los átomos bi-conectados de Ga(2) están representados por esferas azules que hacen de puente entre dos esferas negras .

Cuando esta estructura se re-interpretó según el ZKC [1] el esqueleto [Ga₄SiO₁₄]¹²⁻ fue relacionado con las capas corrugadas de átomos del polianión de Zintl [P₅]³⁻ en CeP₅, representadas en la Figura 14.5b. Así, 3 e⁻ transferidos por el átomo de Ce a tres átomos de P, convertirían a éstos en Ψ-S, dejando inalterados los otros 2 átomos de P. El resultado es el polianión [P₅]³⁻ ≡ (Ψ-P₂S₃), representado en la Figura 14.5b. Su estequiometría y conectividad coinciden con las del galosilicato proyectado en la Figura 14.5c, pero se diferencian en su conformación: en [Ga(2)₃Ga(3)SiO₁₄] las capas son planas mientras que en [P₅]³⁻ están muy corrugadas.

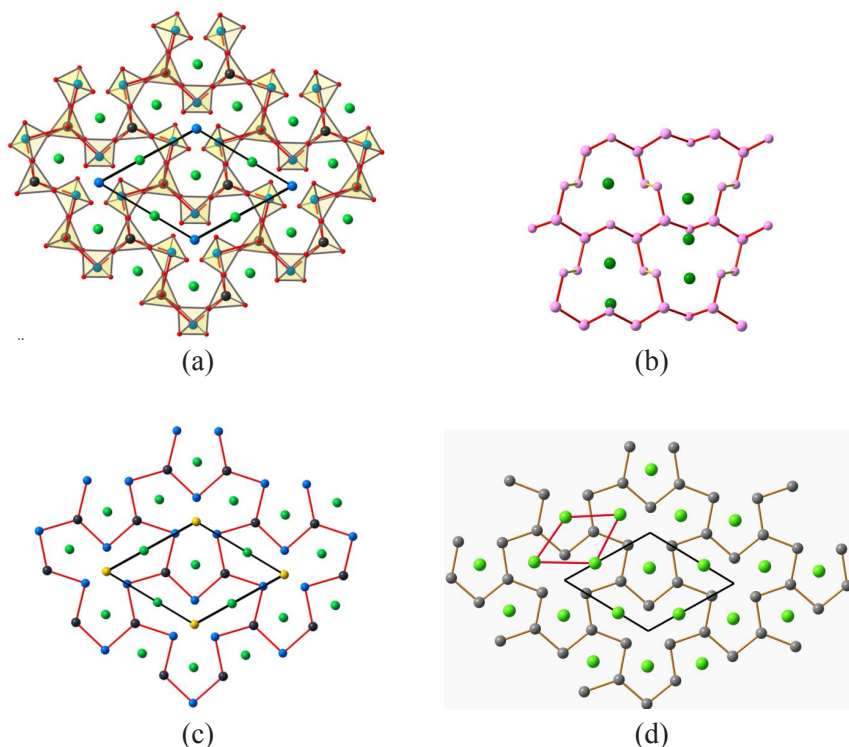


Figura 14.5. (a) Estructura de una capa del anión $[\text{Ga}_4\text{SiO}_{14}]^{12-}$ en $\text{La}_3\text{Ga}^{[6]}[\text{Ga}_3^{[4]}\text{Ga}^{[4]}\text{Si}^{[4]}\text{O}_{14}]$. El esqueleto **T** tiene estequiometría $\Psi\text{-PAsSe}_3 \equiv \Psi\text{-P}_2\text{S}_3$, con el $\Psi\text{-P}$ tri-conectado (esferas negras) y los átomos de $\Psi\text{-S}$ bi-conectados (esferas azules). Los átomos de O, como es habitual, se localizan cerca de los BP y de los LP, creando la coordinación tetraédrica. Esta capa plana está estrechamente relacionada con las capas corrugadas de P en la fase Zintl CeP_5 ($\Psi\text{-P}_2\text{S}_3$) representada in (b). Ce: verde oscuro, P: púrpura. (c) Esqueleto catiónico de $\text{La}_3\text{Ga}[\text{Ga}_3\text{GaSiO}_{14}]$ desprovisto de O para compararlo con los de (a) y (d). Si y $\text{Ga}(3)^{[4]}$: negro. $\text{Ga}(2)^{[4]}$: azul, $\text{Ga}^{[6]}$: amarillo, La: verde. (d) La estructura de Yb_3Ge_5 proyectada en el plano ab . Yb: verde, Ge: gris. El esqueleto de Ge es idéntico al de los átomos **T** (Ga_4Si) en $\text{La}_3\text{Ga}[\text{Ga}_3\text{GaSiO}_{14}]$. La estructura también está estrechamente relacionada con las del tipo AlB_2 , como lo muestra una celdilla unidad distorsionada de YbGe_2 marcada en rojo en la parte superior izquierda de (d).

14.3.1. La estructura con defectos de ErGe_{2-x}

El silicogalato descrito anteriormente ha sido relacionado con compuestos del tipo AlB_2 que contienen vacantes ordenadas [9]. De ellos, hemos seleccionado el compuesto ErGe_{2-x} ($0.4 < x < 0.5$) porque nos permitirá demostrar que la subestructura catiónica de $\text{La}_3\text{Ga}[\text{Ga}_4\text{SiO}_{14}]$ no es más que una

variante de la estructura de la aleación Yb_3Ge_5 , descrita por Christensen *et al.*, en [9]. La similitud entre ambas estructuras se revela al comparar las Figuras 14.5c y 14.5d. Vamos a describir en primer lugar la estructura de Yb_3Ge_5 (Figura 14.5d) como una variante con defectos del tipo AlB_2 , como por ejemplo YbGa_2 [10] o $\text{PrAl}_x\text{Ge}_{2-x}$ [11].

En la estructura ideal YbGe_2 ($P6/mmm$) los átomos de Yb forman redes planas 3^6 como los átomos de Al en AlB_2 , descrita en el Capítulo 8 (Figura 8.11b), mientras que los átomos de Ge ocupan las posiciones de los átomos de B formando capas 6^3 tipo grafeno. De hecho, esta estructura se ha descrito como una variante de la estructura tipo AlB_2 sobre la base de las relaciones grupo-subgrupo [12].

Sin embargo, en la estructura con defectos de Yb_3Ge_5 , de la Figura 14.5d, 1/6 de las posiciones de los átomos de Ge están vacantes, produciendo una distorsión de la subred de Ge cuyos átomos están representados como esferas grises conectadas por líneas ocres. Los átomos de Yb están representados como esferas verdes. Lo importante es que las vacantes de Ge están ordenadas y localizadas en $(0, 0, \frac{1}{2})$ de la celdilla trigonal marcada en negro en la Figura 14.5d. Recordemos que en la parte superior izquierda de dicha figura se ha dibujado en rojo una celdilla unidad distorsionada que equivaldría a la celdilla unidad de una estructura ideal YbGe_2 (tipo AlB_2). Por tanto, la estructura Yb_3Ge_5 , podría formularse como $\text{Yb}_3[\text{Ge}_5\Box]$, una superestructura del tipo YbGe_2 cuyo nuevo eje $a' = a\sqrt{3}$.

Si ahora comparamos la estructura de Yb_3Ge_5 con el esqueleto catiónico $\text{La}_3\text{Ga}[\text{Ga}_4\text{Si}]$ de la Figura 14.5c, veremos que las posiciones de los átomos de La (esferas verdes) se corresponden con los átomos de Yb (también como esferas verdes en la Figura 14.5d) y que la subred $[\text{Ga}_4\text{Si}]$ es idéntica a la de los átomos de Ge en Yb_3Ge_5 (Figura 14.5d). La subestructura $[\text{Ga}_4\text{Si}]$ está representada por las esferas azules y negras interconectadas por líneas rojas en la Figura 14.5c, de tal forma que esas líneas rojas resaltan el polianión de Zintl $[\text{Ga}_4\text{Si}]^{12-}$ correspondiente al esqueleto $[\text{TO}_4]$ en $\text{La}_3\text{Ga}(1)[\text{Ga}(2)_3\text{Ga}(3)\text{Si}]\text{O}_{14}$.

Ambas estructuras sólo difieren en que el esqueleto catiónico $\text{La}_3\text{Ga}[\text{Ga}_4\text{Si}]$ posee un átomo adicional, el átomo dador Ga^{6+} que se ha representado como una esfera amarilla en la Figura 14.5c. Si este átomo de Ga, localizado en la posición $1a$ $(0, 0, 0)$ se desplazara $c/2$, completaría las vacantes de las capas $[\text{Ga}_4\text{Si}]$ convirtiéndolas en redes planas 6^3 , tipo grafeno, de composición $[\text{GaGa}_4\text{Si}]$. El desplazamiento ideal del átomo amarillo de Ga^{6+} al centro de los triángulos azules en la Figura 14.5c, equivaldría a su inserción dentro del corchete $\text{La}_3[\text{GaGa}_4\text{Si}]$ que podríamos formular como $\text{La}_3[\text{Ga}_5\text{Si}] \equiv \text{La}_3\text{X}_6$ (tipo AlB_2).

La anterior formulación no cumpliría los requisitos para convertir todos los átomos de Ga y Si en Ψ -P, pues los 3 átomos dadores de La solo pueden transferir 9 de los 11 electrones necesarios para convertir la subred $[\text{Ga}_3\text{Si}]$ en Ψ -P₆ y poder formar así la red tri-conectada de los átomos de B en AlB_2 .

Por esa razón, algunos de los átomos de Ga(1) (esferas amarillas de la Figura 14.5c) abandonan la hipotética red plana tipo grafeno (6^3) (desplazándose $c/2$), creando así las vacantes observadas. Estos átomos, ahora “*desplazados*”, se convierten en dadores para, con ello, lograr la formación de un polianión de Zintl coherente, como es Ψ -PAsSe₃, en la subred $\text{La}_3\text{Ga}[\text{Ga}_4\text{Si}]$. Dichas vacantes distorsionan no sólo la red deficitaria del polianión sino también la red 3^6 del La (véase Figura 14.5d).

El desplazamiento de los átomos de Ga(1)^[6] (esferas amarillas) hace que la superestructura ocurra no sólo a lo largo del eje c sino también a lo largo del eje a de la celda ideal tipo AlB_2 , fenómeno que también ocurre en Yb_3Ge_5 . Como en los otros silicatos ya descritos, los átomos de O situados próximos a los BP y LP dan lugar a la coordinación tetraédrica de los átomos **T** que forman el esqueleto $[\text{Ga}_4\text{Si}]$ [8].

14.3.2. El doble papel de algunos átomos T

Algunos silicatos contienen en sus esqueletos tetraédricos TO_4 , átomos diferentes al Si, tales como Be, Mg, B, Zn, Cu, etc., y la duda que surge es si estos átomos deben o no ser incluidos en el esqueleto tetraédrico **T** del silicato.

Uno de esos compuestos es $\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$ [13] que puede considerarse como un silicato laminar cuando se formula como $\text{Na}_4\text{Zn}_2[1^2_\infty][\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ si sólo tenemos en cuenta el esqueleto de silicio. Por el contrario, si los átomos de $\text{Zn}^{[4]}$ se incluyen en el esqueleto **T**, el compuesto se convertiría en un tecto-silicato de fórmula $\text{Na}_4[3^3_\infty][\text{Zn}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \equiv \text{Na}_4[3^3_\infty][\text{T}_8\text{O}_{16}]$. En este segundo caso, los átomos de Na transferirían 4 electrones a los dos átomos de Zn convirtiéndolos en Ψ -Si, que forman el esqueleto $[\text{T}_8\text{O}_{16}]$ con todos los átomos **T** tetra-conectados.

El doble papel de los átomos de Zn puede darse en otros compuestos. Por ejemplo, $\text{K}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ [14] puede clasificarse tanto como silicato con cadenas simples no ramificadas de periodicidad 4 (*vierer*) $\text{K}_4\text{Zn}_2[1^1_\infty][\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ o como un tectosilicato $\text{K}_2[3^3_\infty][\text{ZnSi}_2\text{O}_6]$, dependiendo del carácter dador o aceptor de los átomos de Zn. Los silicatos con átomos “bi-funcionales” están listados y marcados con un asterisco* en la Tabla 7 de la referencia [1]. Este papel dual se tratará con más amplitud en el Capítulo 17 porque las posiciones de dichos heteroátomos son cruciales para comprender las estructuras.

14.4. SILICATOS EN CAPAS DOBLES: LA ESTRUCTURA DEL HEXACELSIANO $Ba[Al_2Si_2O_8]$

Esta sección está dedicada a aquellos compuestos cuyos polianiones silicato poseen dos capas simples condensadas. Uno de estos compuestos, listados en la Tabla 14.1 es el mineral dmisteinbergita $Ba[Al_2Si_2O_8]$, también llamado hexacelsiano [15]. La subred catiónica **T** está formada por capas dobles, cada una de ellas constituida por redes planas hexagonales 6^3 (tipo grafeno). Cada átomo de Al/Si de estas bicapas se une a cuatro átomos de la especie contraria, a tres de ellos en la misma capa y a un cuarto en la capa adyacente. La conectividad es 4 como muestra la Figura 14.6a.

Este esqueleto se puede racionalizar como un polianión de Zintl si admitimos la transferencia de los dos electrones del Ba a los dos átomos de Al, que se convertirían en Ψ -Si. Pero, también cabe interpretarlo por la transferencia de dichos electrones del Ba a los 2 átomos de Si, transformándolos en Ψ -P. En este segundo caso los átomos de Al quedarían inalterados y la red correspondería a la de un compuesto Ψ -AIP (III-V).

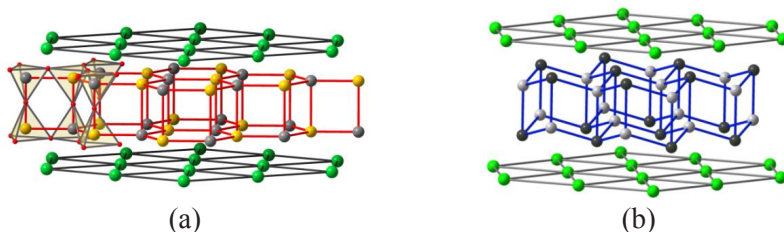


Figura 16.6. (a) Capa doble del aluminosilicato dmisteinbergita $Ba[Al_2^{[1;4]}Si_2^{[1;4]}O_8]$. Los átomos de Ba convertirían los átomos de Al en Ψ -Si, generándose así una red donde todos los átomos de Al y Si están tetra-conectados. Al: ocre, Si: gris oscuro, Ba: verde. En la parte izquierda se han representado algunos de los tetraedros AlO_4 y SiO_4 . (b) Estructura similar de la doble capa en conformación de silla del polianión $[Al_2Si_2]^{2-}$ en la fase de Zintl $Ca[Al_2Si_2]$. Ca: verde, Al: gris claro, Si: negro.

Lo importante es que en el compuesto análogo $Ca[Al_2Si_2O_8]$, el esqueleto $[Al_2Si_2]^{2-}$ es isoestructural con las fases de Zintl $CaAl_2Ge_2$ [16] y $CaAl_2Si_2$ [17] (Figura 14.6b). La estructura de la dmisteinbergita puede pensarse, pues, como derivada de la propia fase de Zintl al insertar átomos de O cerca de los pares de enlace Al-Si. Algunos de esos tetraedros $[TO_4]$ se han dibujado en la Figura 14.6a.

Hay que subrayar que estos minerales son fases metaestables obtenidas por la congelación brusca desde muy altas temperaturas. A temperatura ambiente, $CaAl_2Si_2O_8$ es un feldespatos pero a altas temperaturas experimenta la transición feldespatos \rightarrow hexacelsiano de forma que el compuesto, podría

interpretarse en términos de la equivalencia oxidación-presión [18] descrita a lo largo del texto.

Así, cuando la fase de Zintl CaAl_2Si_2 se oxida, se estabilizaría el esqueleto tetraédrico del feldespato en el que cada átomo de Si(Al) está tetra-conectado a otros 4 átomos desiguales. Esta transformación sería atribuible a la presión ejercida por los oxígenos. Sin embargo, a altas temperaturas, el efecto de la presión quedaría compensado y la subred catiónica recuperaría una estructura próxima a la fase de Zintl $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2]$ como la existente en la dmisteinbergita (Figura 14.6a). Debemos recordar aquí la observación experimental de las diferentes fases identificadas cuando la dmisteinbergita fue cristalizada a partir del fundido [19].

La resolución de la estructura de la dmisteinbergita de Ca no permitió diferenciar los átomos de Al y Si que sí se diferenciaron en el compuesto análogo de Ba. Por ello, la hemos insertado como referencia en la Figura 14.6a en la que cada átomo de Si(Al) se une a 4 de la otra especie, formando todos ellos bicapas planas. Si comparamos las Figuras 14.6a y 14.6b, podemos advertir las diferencias entre el esqueleto $[\text{AlSi}]$ del silicato y el de la fase de Zintl. En esta última, las capas AlSi están en conformación de silla, mientras que en el silicato, la inserción de O produce la planaridad de las capas. Las razones de este cambio no son conocidas.

El hecho fundamental es que, en ambos compuestos, los átomos T están tetra-conectados como es de esperar en una red IV-IV o III-V. Sin embargo, en la fase de Zintl CaAl_2Si_2 los átomos de Al se conectan a cuatro átomos de Si formando un tetraedro regular, mientras que los átomos de Si se conectan a 4 Al en forma de tetraedros invertidos. Una red semejante de tetraedros invertidos fue identificada en el esqueleto de Al del corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [20].

El anión de Zintl $[\text{Al}_2\text{Si}_2]^{2-}$ ha sido objeto de cálculos teóricos con el fin de estudiar las posibles diferencias en los enlaces entre átomos de la misma capa y los enlaces inter-capas (enlaces axiales). Los cálculos de la ELF [21] han revelado la existencia de un único atractor en los átomos de Ca, localizado en las posiciones nucleares. Por el contrario, existen atractores electrónicos aislados en todas las líneas de los enlaces Al-Si, un resultado que fue atribuido a la existencia de enlaces covalentes en el esqueleto $[\text{Al}_2\text{Si}_2]$. Las estimaciones de la carga asociada a cada átomo sugieren una carga positiva para el aluminio y una carga negativa para el silicio por lo que CaAl_2Si_2 podría formularse como $\text{Ca}^{\alpha+}[\text{Al}^{\beta+}\text{Si}^{\gamma-}]$ [21].

14.5. TECTOSILICATOS

Como en los aluminatos, los tectosilicatos serán divididos en tres grupos: (i) completamente conectados, (ii) sub-conectados y (iii) supra-conectados, de acuerdo con lo indicado en el Capítulo 12.

14.5.1. Tectosilicatos completamente conectados y las estructuras de la sílice SiO_2

Este tipo de tectosilicatos poseen una baja relación de cationes $n(\text{A}):n(\text{T})$ debido a que otros átomos de menor valencia, como Al o Zn, sustituyen a algunos de los átomos de Si. Consecuentemente, disminuye el número de cationes A necesarios para compensar la carga negativa del esqueleto tetraédrico. Esto ocurre en la mayoría de estos compuestos. El lector puede encontrar en la referencia [1] una lista completa de estos compuestos, clasificados como se indica en la Tabla 14.2.

Por otro lado, los polimorfos de la sílice son los óxidos más simples que cumplen la relación $z = \frac{\sum n(\text{O})}{\sum n(\text{T})} = 2$. Todas las fases de SiO_2 con átomos de $\text{Si}^{[4]}$ forman esqueletos 3D en los que cada átomo de O es compartido por dos tetraedros $[\text{SiO}_4]$. Como hemos visto repetidamente, estos esqueletos T (3D) están tetra-conectados y mantienen la estructura de fases del silicio o de alguna otra estructura de los tetreles. Excepciones son los estabilizados a HP en los que el silicio tiene un CN > 4 (stishovita, stishovita distorsionada, tipo- CaF_2 o tipo- FeS_2).

Varios tectosilicatos cuaternarios son variantes rellenas del cuarzo, la cristobalita, la tridymita, la keatita o la chabazita, y sus esqueletos [T] reproducen las estructuras de las fases de los elementos del Grupo 14, como Si y Ge, o las de compuestos íntimamente relacionados con ellos. Recordemos que la estructura del Si (diamante) aparece en la cristobalita, la estructura tipo wurtzita del Si aparece en la tridymita y la estructura del γ -Ge está presente en la keatita. En el cuarzo, el esqueleto de Si es tipo CrSi_2 . Estas equivalencias fueron discutidas en el Capítulo 10.

Tabla 14.2. Clasificación de los tectosilicatos

Tectosilicatos completamente conectados	$\left\{ \begin{smallmatrix} 3 \\ \infty \end{smallmatrix} \right\} \Psi\text{-Si}$
Silicatos tipo tridymita rellenas	
Silicatos tipo keatita rellenas	
Silicatos tipo SrAl_2 rellenos	
Zeolitas	
Silicatos de la familia de los Feldespatos	
Silicatos completamente conectados con heteroátomos en el esqueleto T	
Tectosilicatos Infraconectados	$\left\{ \begin{smallmatrix} 3 \\ \infty \end{smallmatrix} \right\} \Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$

Otros grupos de silicatos, aunque poseen esqueletos más complejos, mantienen la tetra-conectividad y, a pesar de no estar relacionados con fases de Zintl, todos ellos satisfacen el concepto de Zintl-Klemm, siempre que consideremos que los heteroátomos forman parte de los esqueletos **T**.

14.5.2. Silicatos con el esqueleto tipo SrAl_2

Estos compuestos, como por ejemplo $\text{Rb}[\text{AlSiO}_4]$ [22] forman esqueletos 3D con todos los cationes **T** tetra-conectados, formando anillos de cuatro-, seis- y ocho miembros. Su estructura ha sido recurrente a lo largo del texto y puede verse en la Figura 14.7a. Ya hemos mencionado que no se conoce ninguna fase de tetreles con esta estructura. Sin embargo recordemos su presencia en la fase de Zintl SrAl_2 (Figura 14.7b).

Los átomos de O, situados cerca de los enlaces Al–Si, producen la coordinación tetraédrica de los átomos de Al/Si. Una vez más, la subestructura catiónica de un óxido se comporta como una fase de Zintl. Los cálculos de la ELF, descritos anteriormente para CaAl_2Si_2 , cuando se aplican a SrAl_2 [21], muestran covalencia en los enlaces del esqueleto de $[\text{Al}_2^{2-}][\text{Si}_2] \equiv [\Psi\text{-Si}]_4$ de acuerdo con su estructura tetra-conectada.

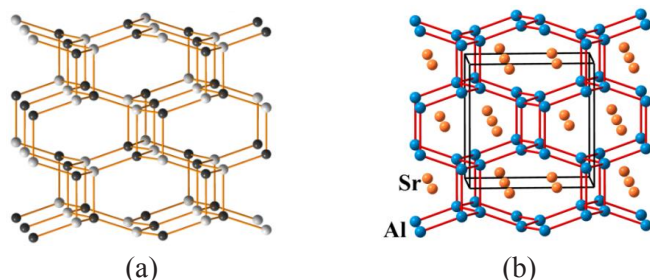


Fig. 14.7. (a) Estructura del esqueleto **T** de $\text{Rb}[\text{AlSiO}_4]$. Al: gris; Si: negro; los átomos de Rb y de O se han omitido. Los átomos de Rb se localizan en los túneles octogonales como los de Sr en SrAl_2 (b). La subred de Al ($\Psi\text{-Si}$) en SrAl_2 idéntica a de $[\text{AlSi}]$ en (a). Al: azul, Sr: ocre.

14.5.3. Silicatos con estructura tipo feldespato

Todos los compuestos de este grupo, recogidos en [1], son borosilicatos y aluminosilicatos en los que los átomos de B, Al y Si forman esqueletos 3D tetra-conectados como el representado en la Figura 14.8.

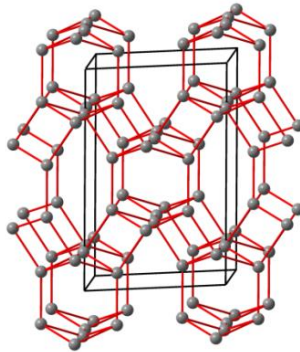


Figura 14.8. Perspectiva de la subred tridimensional de átomos T en $\text{Rb}[\text{BSi}_3\text{O}_8]$. Los átomos de B y Si ocupan estadísticamente la misma posición de Wyckoff.

Este hecho parece razonable puesto que, en compuestos, como la slawsonita $\text{Sr}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ [23] y la reedmergnerita $\text{Na}[\text{BSi}_3\text{O}_8]$ [24], los átomos más básicos (Na y Sr) donarían sus electrones de valencia a los átomos de Al y B convirtiéndolos en Ψ -Si y Ψ -C, respectivamente, dando lugar al esqueleto $[\text{TO}_2]$. Esta relación estructural debe considerarse del máximo interés.

14.5.4. Las estructuras del paracelsiano $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, la anortita y la metavariscita

Comenzaremos describiendo la estructura de $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este fosfato es dimorfo, cuyos nombres minerales son variscita y metavariscita. En ambos polimorfos, los esqueletos [AIP] están tetra-conectados de forma que cada átomo se conecta a cuatro átomos de la otra especie. El esqueleto [AIP] de la metavariscita está representado en la Figura 14.10b y guarda similitudes con el del paracelsiano $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ [25] (Figura 14.9), así como con los de $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ [27], $\text{K}[\text{BSi}_3\text{O}_8]$ [13] y $\text{Na}_2[\text{ZnSi}_3\text{O}_8]$ [13], como veremos a continuación.

La subestructura [AlSi] del paracelsiano y compuestos relacionados está formada por anillos de cuatro, seis y ocho miembros (Figura 14.9a) y satisface el EZKC. Si los átomos de Ba, Ca, K y Na, donan sus electrones de valencia a los átomos de B, Zn y Al, éstos se convertirían en Ψ -C, Ψ -Ge y Ψ -Si, respectivamente formando redes tetra-conectadas en sus respectivos compuestos.

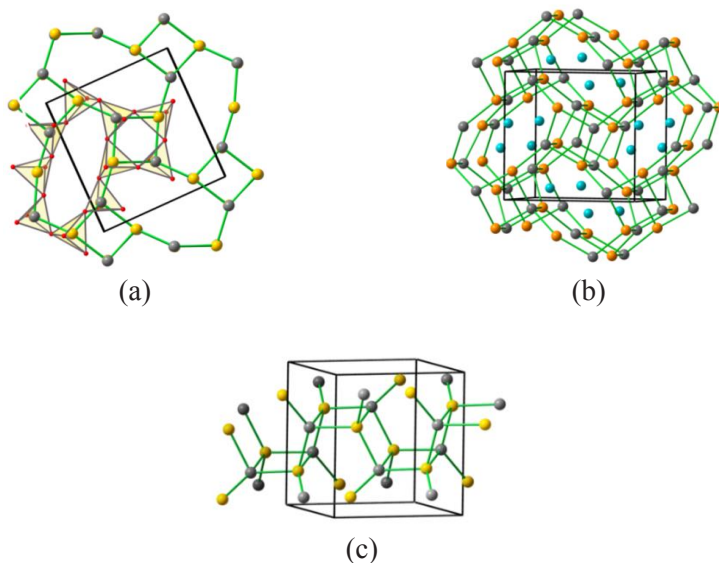


Figura 14.9. (a) Proyección del esqueleto [AlSi] en el paracelsiano Ba[Al₂Si₂O₈]. Al: ocre, Si: gris, O: rojo. Algunos tetraedros TO₄ se han marcado en amarillo. (b) Perspectiva de la misma estructura para mostrar una tetra-conectividad similar a la de la subred [AIP] de la metavariscita (Figura 14.10b). (c) Perspectiva de la parte cuadrada central de las Figuras (a) y (b) para mostrar sus diferencias con la de la metavariscita. En este caso, la subred [AlSi] forma ondas cuadradas interconectadas entre sí.

En ellos encontramos de nuevo esqueletos [T] de silicatos completamente conectados, que adoptan estructuras similares a la de aleaciones oxidadas como en AlPO₄·2H₂O (Figura 14.10). Esta subred de [AIP] es hasta ahora desconocida en fases de la sílice. Sólo conocemos fragmentos de esa estructura en pequeñas moléculas orgánicas [28, 29]. En este punto surge de nuevo la pregunta de si este esqueleto es solo estable para óxidos de aleaciones III-V o, si por el contrario, también podría ser estable en fases elementales de C o Si. De acuerdo con [30], la denominada fase tetragonal del C (isoestructural con el esqueleto [AIP] en la metavariscita), solo sería estable para una concentración de electrones de valencia (*vec*) ligeramente mayor o menor que 4 (ver Capítulo 8, Figura 8.2b).

La estructura del paracelsiano también se ha relacionado con las de los polimorfos de AlPO₄·2H₂O (variscita y metavariscita). Sin embargo, sólo dos de las tres proyecciones de la estructura del silicato se asemejan a las de la variscita, de forma que este esqueleto podría considerarse como un estado intermedio entre ambas fases de AlPO₄·2H₂O.

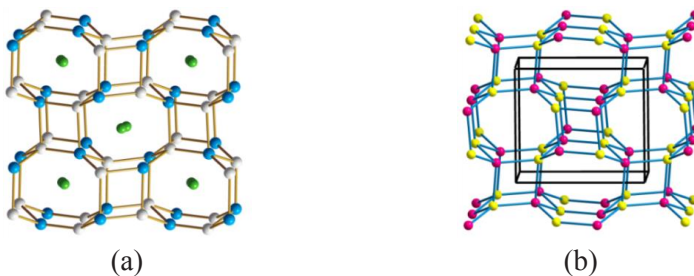


Figura 14.10. (a) Perspectiva del esqueleto tetra-conectado [AlSi] de la anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Ca: verde; Al: azul; Si: gris. (b) del esqueleto [AlP] (III-V) de la metavariscita $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En parte modificada de Santamaría-Pérez *et al.*, (2003) [1] y también de Santamaría-Pérez (2006) [43].

Hay que recordar que las similitudes estructurales entre anortita y metavariscita, representadas en las Figuras 14.10a y 14.10b contrastan con la estructura del paracelsiano (Figura 14.9). Las diferencias son evidentes si comparamos los “cuadrados centrales” de ambas estructuras. El dibujo en perspectiva de la parte central del paracelsiano (Figura 14.9c) nos dice que se trata de una cinta o escala ondulada de cuadrados, mientras que, en las estructuras de la Figura 14.10, los átomos que forman los cuadrados centrales no están conectados entre sí. Recordemos que, en el Capítulo 8, las estructuras de la Figura 14.10 fueron comparadas con la de $\beta\text{-BeO}$, y con la hipotética fase tetragonal del carbono [30] (Figuras 8.2 y 8.4).

14.6. TECTOSILICATOS SUB-CONECTADOS

Estos silicatos tienen una mayor relación catiónica $n(\text{A}):n(\text{T})$ y consecuentemente el aumento del número de cationes **A** produce un exceso de electrones de valencia susceptibles de ser transferidos a los átomos **T**. Por tanto, de acuerdo con el concepto de Zintl-Klemm, esto produciría una mayor proporción de pseudo-átomos con conectividades menores que cuatro. En la parte inferior de la Tabla 7 en [1] se dan ejemplos de estos tectosilicatos sub-conectados. Citemos como ejemplo el mineral chiavennita $\text{H}_2\text{CaMn(II)}[\text{Be}_2\text{Si}_5\text{O}_{15}](\text{H}_2\text{O})_2$, en el cual los átomos de H, Ca y Mn(II) pueden transferir $6 e^-$ por fórmula a los 2 átomos de Be, convirtiéndolos en $\Psi\text{-N} \equiv \Psi\text{-P}$ (tri-conectados) mientras que los átomos de Si permanecen tetra-conectados. Otros dos ejemplos serán discutidos a continuación.

14.6.1. Las estructuras de $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ y $\text{K}_2\text{Ce}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$

Los compuestos $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ y $\text{K}_2\text{Ce}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$ tienen una red tri-conectada de Si. En $\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$ [31], los cuatro átomos de Ce(III), podrían

transferir un total de $12 e^-$. Dos de ellos serían aceptados por el átomo de O que no forma parte del esqueleto **T**, los otros $6 e^-$, transferidos a los seis átomos de N, convertirían a estos en Ψ -O, de tal forma que todos los “aniones formales” serían unificados como átomos de O. Los cuatro electrones restantes, transferidos a los cuatro átomos de Si, los convertirían en Ψ -P tri-conectados, de acuerdo con la regla 8-N.

La estructura de $K_2Ce[Si_6O_{15}]$ [32] (Figura 14.11a) puede interpretarse de forma similar. Los dos átomos de K y el átomo de Ce(IV) podrían transferir seis electrones a los seis átomos de Si, convirtiéndolos en el esqueleto tri-conectado de Ψ -P. En este punto debemos mencionar una vez más la fase de Zintl $SrSi_2$. Si bien su esqueleto no coincide con el de los dos compuestos discutidos en esta sección, la donación de electrones de los átomos de Sr convertirían los átomos de Si en Ψ -P que forman también una red 3D tri-conectada (Figura 14.11b) que presenta similitudes con la de $K_2Ce[Si_6O_{15}]$.

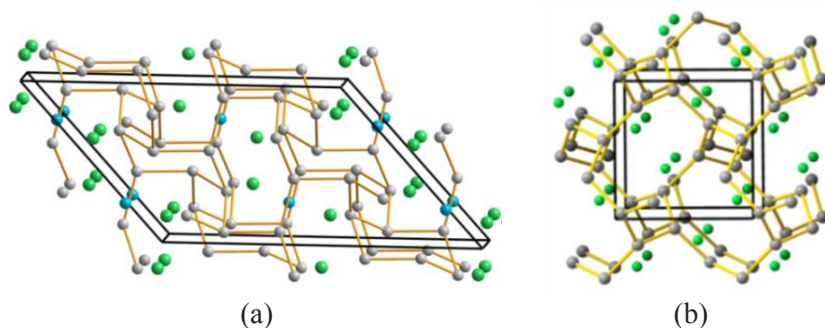


Figura 14.11. (a) Estructura del esqueleto tri-conectado de Si en $K_2Ce[Si_6O_{15}]$ formado por hélices cuadradas, anillos en silla y octógonos irregulares que alojan los átomos de K. Si: gris, K: verde, Ce: azul. (b) Estructura de $SrSi_2$. El esqueleto tri-conectado de átomos de Si [Ψ -P] está constituido por hélices cuadradas interconectadas. Si: gris, Sr: verde. Obsérvese su similitud con la del paracelsiano en la Figura 14.9.

Los esqueletos de la Figura 14.11 merecen ser discutidas. En $SrSi_2$ (Figura 14.11b), el esqueleto de Si está formado por hélices cuadradas interconectadas. Como vimos en el Capítulo 9, si los enlaces entre hélices se rompen al transferir idealmente $1 e^-$ adicional a cada átomo de Si, entonces, las hélices quedarían aisladas como Ψ -S, justo como en la fase real de S-II [33] (véase Figura 9.5f). Recordemos que este hecho también fue discutido en la fase de Zintl NaP , en la Figura 5.4e.

En cambio, en $K_2Ce[Si_6O_{15}]$ (Figura 14.11a), el esqueleto de Si está formado por hélices cuadradas conectadas a hexágonos en conformación

de silla, ambas estructuras propias del S elemental. El espacio entre estos elementos constructivos consiste en octógonos irregulares donde se albergan los átomos de K. Lo importante de este patrón es que si rompemos los enlaces entre hexágonos estos quedarían aisladas como “sillas” de Ψ -S₆, obteniendo otra estructura del azufre elemental.

14.7. SILICIO EN COORDINACIÓN OCTAÉDRICA

El lector puede encontrar una revisión general de los compuestos que contienen silicio hexa-coordinado en la referencia [34]. Como hemos mencionado anteriormente, en algunos silicatos los átomos de Si^[6] coexisten con otros que presentan la esperada coordinación tetraédrica Si^[4]. Recordemos que esta doble coordinación la hemos atribuido al comportamiento anfótero del Si. De entre ellos, podemos citar Na₂Si^[6][Si₂^[4]O₇], K₂Si^[6][Si₃^[4]O₉], Na₈Si^[6][Si₆^[4]O₁₈] y Na₆Si^[6]₃[Si₉^[4]O₂₇]. El primer compuesto Na₂Si^[6][Si₂O₇] es una fase alta presión, y fue discutido como oligosilicato en el Capítulo 13. Su fórmula contiene un átomo de Si^[6] y dos átomos de Si^[4], estos últimos formando el dianión [Si₂O₇]⁶⁻ (Figura 13.2).

Los otros tres silicatos fueron discutidos en la sección dedicada a los silicatos en anillo. Así, K₂Si^[6][Si^[4]₃O₉] contiene un átomo de Si^[6] por fórmula mientras que los tres Si^[4] forman anillos [Si₃O₉]⁶⁻. Na₈Si^[6][Si₆^[4]O₁₈] contiene un átomo de Si^[6], mientras que los restantes seis átomos de Si^[4] forman el hexa-ciclo [Si₆O₁₂]¹²⁻. Por último, Na₆Si^[6]₃[Si₉^[4]O₂₇] (fase HP), contiene tres átomos dadores de Si^[6] que junto a los átomos de Na, contribuyen a la formación de un anillo plano de Si (Ψ -S) de nueve miembros.

Como hemos adelantado en anteriores Capítulos, un carácter básico del Si está ligado a Si^[6], mientras que un carácter ácido da lugar a especies Si^[4]. Tal vez, el ejemplo más claro de este comportamiento se encuentre en Si[P₂O₇], en el que todos los átomos de Si están hexa-coordinados a pesar de ser obtenido a presión atmosférica. Liebau [35] interpretó esta aparente anomalía diciendo que: *la formación de octaedros [SiO₆] en lugar de tetraedros [SiO₄] era debida a la mayor electronegatividad del átomo central del grupo [TO₃] (en este caso, el fósforo).*

Por ello, el compuesto Si[P₂O₇] es un ejemplo clarificador de cómo la menor electronegatividad del Si respecto al P conduce a la formación de Si^[6] y P^[4]. Esta explicación también concuerda con la alternativa en el marco general del EZKC, es decir, *los átomos de P, más electronegativos, aceptan dos electrones de valencia del átomo de Si y se convierten en Ψ -Cl₂ formando el dianión [P₂O₇]⁴⁻ \equiv [Cl₂O₇]²⁻.* Como vimos en el Capítulo 13,

la estructura de la thortveitita $\text{Sc}_2^{[6]}[\text{Si}^{[4]}_2\text{O}_7]$ era consistente con esta explicación: los 2 átomos dadores de $\text{Sc}^{[6]}$ convierten a los átomos de Si en el dianión tetraédrico $[\text{Si}^{[4]}_2\text{O}_7]^{6-}$.

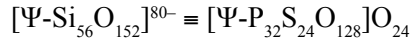
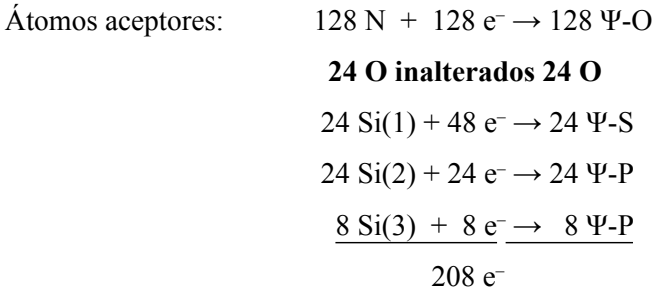
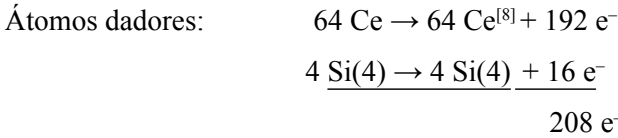
14.7.1. La estructura de $\text{Ce}_{16}[\text{Si}^{[6]}\text{Si}^{[4]}_{14}(\text{O}_6\text{N}_{32})]$: El silicio como dador y como aceptor.

El compuesto $\text{Ce}_{16}[\text{Si}^{[6]}\text{Si}^{[4]}_{14}(\text{O}_6\text{N}_{32})]$ ($P\bar{a}3$; $Z = 4$) merece una atención especial tal como se describió en [1]. Fue sintetizado a presión ambiente y, sin embargo, en su estructura coexisten átomos de $\text{Si}^{[4]}$ y $\text{Si}^{[6]}$ [36]. Los autores relacionaron este oxinitrurosilicato con una estructura tipo perovskita. El contenido de su celdilla unidad es $\text{Ce}_{64}[\text{Si}^{[6]}_4\text{Si}^{[4]}_{56}(\text{O}_{24}\text{N}_{128})]$ fue descrito como una superestructura $4 \times 4 \times 4$ de una perovskita cúbica ideal $\mathbf{A}^{[12]}\mathbf{G}^{[6]}\mathbf{X}_3$ [36].

De las 64 posiciones octaédricas $\mathbf{G}^{[6]}$ en la celdilla, 4 posiciones están ocupadas por $\text{Si}^{[6]}$, 56 por $\text{Si}^{[4]}$ y 4 posiciones \mathbf{G} están vacías. Por el contrario, las 64 posiciones cuboctaédricas $\mathbf{A}^{[12]}$ están ocupadas por los cationes Ce^{3+} . La valencia de los cationes se compensa con 24 aniones O^{2-} y 128 aniones N^{3-} , de forma que 40 de las posiciones aniónicas \mathbf{X} de esta superestructura también son vacantes, lo cual hace que 56 átomos de Si de las posiciones \mathbf{G} reduzcan su coordinación de 6 a 4. Considerando las vacantes, el compuesto podría pues formularse como $\text{Ce}_{64}[\text{Si}^{[6]}_4\text{Si}^{[4]}_{56}\square_4(\text{O}_{24}\text{N}_{128}\square_{40})]$.

Esta interpretación está fundada en la suposición de que la estabilidad de la estructura vendría determinada por la disposición de los cationes que, en el oxinitrurosilicato, adoptan la típica estructura tipo CsCl de las perovskitas. Este hecho condujo a Liebau [35] a aplicar el modelo de perovskita con defectos a otros compuestos, que habían sido descritos previamente como ciclosilicatos. Recordemos el análisis similar utilizado para interpretar el aluminato $\text{Sr}_9[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$ [37] que contiene polianiones $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]^{18-}$ (Figura 12.5a).

Esta descripción tiene el inconveniente de que no puede dar cuenta de por qué las vacantes, tanto catiónicas como aniónicas, ocupan las posiciones observadas y no otras posiciones. A continuación veremos que cuando la estructura se interpreta en el marco del EZKC, se puede razonar el esqueleto tetraédrico $\text{Si}^{[4]}$ de la Figura 14.12, así como la distribución de las vacantes. La estructura puede explicarse según el siguiente esquema de transferencia de cargas donde los átomos de Si(1) a Si(4) denotan las cuatro familias cristalográficamente independientes de Si:



Suponiendo el carácter dador de los 64 átomos de Ce y los 4 átomos de $\text{Si}^{[6]}$, entre todos podrían transferir un total de 208 electrones. Si de ellos, 128 e^- fueran capturados por los 128 átomos de N, éstos se convertirían en $\Psi\text{-O}$, unificando así la naturaleza ideal de los aniones. Los 24 átomos reales de O permanecen sin cambios.

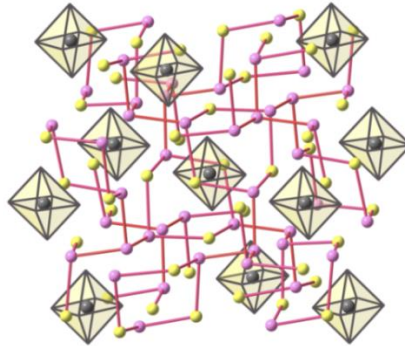


Figura 14.12. Subred de Si en $\text{Ce}_{16}\text{Si}^{[6]}[\text{Si}^{[4]}_{14}\text{O}_6\text{N}_{32}]$. Átomos tri-conectados de $\Psi\text{-P}$ son esferas violetas. Átomos bi-conectados de $\Psi\text{-S}$ son esferas amarillas. Los átomos dadores de Si ($\text{Si}^{[6]}$) se han representado como esferas grises en el centro de octaedros de $(\text{O}/\text{N})_6$. Éstos últimos se han omitido.

Los 80 electrones restantes serían transferidos a los 56 átomos de $\text{Si}^{[4]}$. Como se muestra en el esquema anterior, 32 de ellos son convertidos en $\Psi\text{-P}$ y 24 en $\Psi\text{-S}$. La subred de $\text{Si}^{[4]}$ puede formularse pues como $\Psi\text{-P}_{32}\text{S}_{24}$ con una

relación de átomos tri-/bi-conectados de $4/3$ ($\Psi\text{-P}_4\text{S}_3$), justo como en la estructura real. La Figura 14.12 muestra que la red de $\text{Si}^{[4]}$ contiene anillos en conformación de silla cuyos 3 átomos alternos ($\Psi\text{-P}$) se unen a anillos contiguos.

Los átomos **X** (O y N) se sitúan próximos a los puntos medios de los contactos Si-Si y también sobre los pares libres ligados a los átomos de $\Psi\text{-P}$ y $\Psi\text{-S}$, generando el esqueleto $[\text{TO}_4]$ de la Figura 14.12 que también da cuenta de la distribución de las vacantes. En dicha figura hemos resaltado los octaedros de $\text{Si}^{[6]}(\text{N/O})_6$ que forman un ordenamiento fcc.

14.8. EL PIROXENO MgSiO_3 A ALTAS PRESIONES: EL CN NO DEPENDE DEL RADIO IÓNICO

Varios silicatos, cuando son sometidos a altas presiones, producen estructuras en las que todos los átomos de Si están hexa-coordinados. Sin embargo, a diferencia de los ejemplos que hemos visto hasta ahora, en estos compuestos, el $\text{Si}^{[6]}$ no muestra un carácter dador, como en $\text{Si}[\text{P}_2\text{O}_7]$, sino que se comporta como aceptor. Estos hechos, aparentemente contradictorios, encontrarán explicación en el marco del EZKC.

Uno de estos compuestos es el piroxeno MgSiO_3 que, a presión ambiente, es un catena-silicato con todos los átomos de $\text{Si}^{[4]}$ bi-conectados, formando cadenas infinitas de tetraedros según la fórmula $\text{Mg}^{[6]}[\text{Si}^{[4]}\text{O}_3]$. Por su parte, los átomos de Mg forman fragmentos de capas 3^6 propias de *hcp*-Mg. Las distancias Mg-Mg (2.95-3.17 Å) son similares a las del Mg elemental (3.20 Å) y a las del bcc-Mg: $a = 2.95$ Å; $d = 2.56$ Å [38]. Así, en el piroxeno, los átomos de Mg también forman fragmentos de su estructura elemental [39] como ya vimos en los Capítulos 4 y 6 (Figuras 4.9, 6.3 y 6.4). Uno de esos fragmentos de Mg está representado en la Figura 14.13a junto con una cadena en *zigzag* de átomos de $\text{Si}^{[4]}$. Estas últimas son similares a las descritas en las Figuras 10.15 y 10.17 y satisfacen el ZKC si los átomos de Mg donan sus electrones de valencia a los átomos de Si, convirtiéndolos en $\Psi\text{-S}$, en forma de cadenas infinitas bi-conectadas (Figura 14.13b).

A alta temperatura y alta presión, la estructura del piroxeno MgSiO_3 se transforma en una perovskita distorsionada del tipo GdFeO_3 (*Pnma*). Los átomos de Si ocupan las posiciones **[G]** (octaedros SiO_6) y los átomos de Mg ocupan las posiciones **[A]** formando poliedros MgO_8 , ya que la distorsión del ordenamiento de O disminuye el CN de 12 a 8. La estructura puede formularse como $\text{Mg}^{[8]}[\text{Si}^{[6][1;6]}\text{O}_3]$ y está representada en la Figura 14.13c.

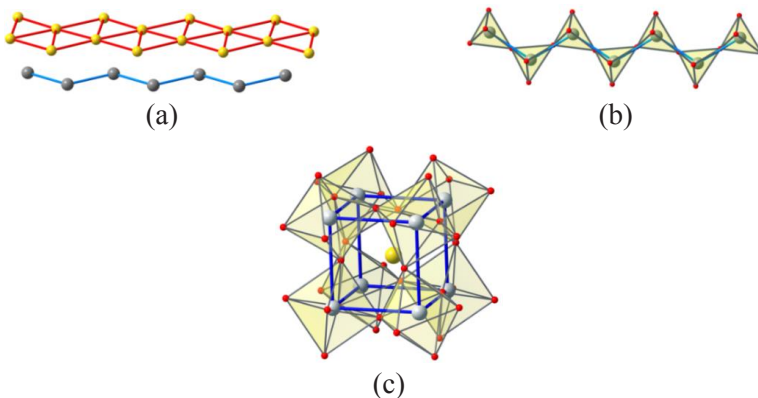


Figura 14.13. (a) Fragmento de la estructura del piroxeno MgSiO_3 que muestra los agregados de Mg que mantienen la topología y distancias de hcp-Mg así como las cadenas infinitas en zigzag de átomos de Si bi-conectado de acuerdo con su transformación en Ψ -S. Mg: amarillo; Si: gris. (b) La misma cadena formando tetraedros SiO_4 . (c) Cubo aislado de la estructura perovskita a alta presión del piroxeno MgSiO_3 . Los átomos de Si aparecen hexa-conectados reproduciendo la estructura HP del azufre cúbico simple (sc). Mg: amarillo, Si: gris, O: rojo.

A primera vista, el aumento del número de coordinación del Mg y del Si podría atribuirse a la aplicación de presión. Sin embargo, esta estructura también puede explicarse aplicando el concepto de Zintl-Klemm. Así, las cadenas de $\text{Si}^{[4]}$ del piroxeno se transforman a alta presión en una estructura cúbica simple, similar a la del Te en TeO_3 (Figura 10.25a).

Aunque la regla $(8-N)$ predice para los átomos de Ψ -S la formación de dos enlaces, en los elementos más pesados del Grupo 16, como Te, cada átomo puede utilizar sus seis electrones de valencia $5s^2 5p^4$ para formar seis enlaces dirigidos tal como ocurre en la estructura sc-Te. De igual manera, los Ψ -S también podría utilizar sus seis electrones $3s^2 3p^4$ para formar seis enlaces de $(2c, 2e)$. Si los átomos de O se situaran próximos a cada enlace Ψ -S-S, generarían la coordinación octaédrica alrededor de los átomos de $\text{Si}^{[6]}$.

Cálculos de la ELF sobre la estructura sc-S [40], concuerdan con esta hipótesis mostrando seis *cuenclas* (*basins*) alrededor de cada átomo de S, coincidiendo con los enlaces S-S, cuyas distancias son de 2×3.33 ; 2×3.11 ; 2×3.32 y 2×3.34 Å, estabilizando así la estructura sc-S. Recordemos que a $P > 162$ GPa, el azufre estabiliza una estructura tipo β -Po [41], próxima a la subred sc de las perovskitas (véase Capítulo 8).

Este hecho también encuentra apoyo en cálculos teóricos que predicen una estructura estable para la “*perovskita vacía*” SO_3 (tipo ReO_3) a $P > 29$ GPa

[42], con $a = 3.41 \text{ \AA}$ y distancias S–O de 1.71 \AA . Estos valores concuerdan con los resultados experimentales de MgSiO_3 (celda unidad promedio de 3.39 \AA). *Es decir, la estructura vacía (XO_3) y la rellena (AXO_3) podrían tener las mismas dimensiones.* Recordemos que un hecho similar ocurre con las aleaciones $(\text{RE})\text{Al}$ y las perovskitas $(\text{RE})\text{AlO}_3$ (Capítulos 10 y 12).

El compuesto análogo CaSiO_3 sufre una transición de fase similar a altas presiones: la estructura tipo piroxeno $\text{Ca}[\text{Si}^{[4]}\text{O}_3]$ se transforma en la perovskita $\text{Ca}[\text{Si}^{[6]}\text{O}_3]$, y es posible que también ocurra en SrSiO_3 y BaSiO_3 . En BaSiO_3 , la transición a la estructura perovskita resulta plausible porque la subestructura $[\text{BaSi}]$ es del tipo CrB ($B33$) y, como vimos en el Capítulo 4, la transición $\text{CrB} \rightarrow \text{CsCl}$ es frecuente. Recordemos estas transiciones observadas en las aleaciones BaSn y KCl y en los óxidos BaSnO_3 y KClO_3 (Figuras 4.10 y 4.12; Capítulo 4).

RESUMEN

Como continuación del análisis de las estructuras de los silicatos, iniciado en el Capítulo 3, analizaremos aquí las estructuras de los silicatos laminares y de los tectosilicatos a la luz del Concepto de Zintl-Klemm Extendido así como de la regla generalizada (8-N) de Pearson. En todos los casos, los esqueletos de Si adoptan las estructuras de elementos del Bloque p o de compuestos entre esos elementos. Tanto los silicatos estudiados aquí como los analizados en el Capítulo previo, ponen todas las estructuras de los silicatos sobre una base común. Una consecuencia importante de este análisis es que en algunos tectosilicatos coexisten átomos de Si en coordinación octaédrica con otros átomos que muestran la esperada coordinación tetraédrica. En tales tectosilicatos, las estructuras pueden interpretarse satisfactoriamente admitiendo que el $\text{Si}^{[6]}$ transferiría sus electrones de valencia al esqueleto de $\text{Si}^{[4]}$, que actuaría como aceptor, cumpliendo así el concepto de Zintl-Klemm. Este hecho es importante porque demuestra que el silicio puede tener un comportamiento anfótero y también porque el CN del Si no depende del radio iónico asignado a los cationes Si^{4+} , sino que depende de la naturaleza de los otros cationes que les acompañan en la estructura. De especial interés son tanto la descripción de la estructura de $\Psi\text{-P}_2\text{S}_3$ en $\text{La}_3\text{Ga}[\text{Ga}_4\text{SiO}_{14}]$, como sus relaciones con la fase de Zintl $\text{Yb}_3[\text{Ge}_5\Box]$ y con la estructura con defectos de ErGe_{2-x} . Igualmente importante resulta la interpretación alternativa de la estructura de $\text{Ce}_{16}[\text{Si}^{[6]}\text{Si}_{14}^{[4]}(\text{O}_6\text{N}_{32})]$, otro compuesto con átomos de $\text{Si}^{[6]}$ a presión ambiente en el cual se manifiesta el carácter anfótero del silicio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Santamaría-Pérez D., Vegas A. and Liebau F. (2005) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. II. The structures of silicates. *Struct. Bond.* **118**, 121-177. <https://doi.org/10.1107/S0108768103005615>
- [2] Gueven, N. and Burnham, C.W. (1967) The crystal structure of 3T muscovite. *Z. Kristallogr.* **125**, 163-183. <https://doi.org/10.1524/zkri.1967.125.125.163>
- [3] Smith R.I., Howie R.A., West A.R., Aragón-Pina A. and Villafuerte-Castrejón M.E. (1990) The structure of metastable lithium disilicate $\text{Li}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$. *Acta Cryst., Section C: Crystal Struct. Comm.* **46**, 363-365. <https://doi.org/10.1107/S010827018900750X>
- [4] de Jong B., Super H., Spek A., Veldman N., Nachtegaal G. and Fischer J. (1998) Mixed alkali systems: Structure and ^{29}Si MASNMR of $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. *Acta Cryst. Section B: Structural Science* **54**, 568-577. <https://doi.org/10.1107/S0108768198001062>
- [5] Pant A.K. and Cruickshank D.W.J. (1968) The crystal structure of alpha- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. *Acta Cryst. B* **24**, 13-19. <https://doi.org/10.1107/S0567740868001640>
- [6] Kahlenberg V., Doersam G., Wendschuh-Josties, M. and Fischer R.X. (1999) The crystal structure of delta- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. *J. Solid State Chem.* **146**, 380-386. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8365>
- [7] Kniep R. and Mootz D. (1973) Metavariscite- a redetermination of its crystal structure. *Acta Cryst. B* **29**, 2292-2294. <https://doi.org/10.1107/S0567740873006503>
- [8] Belokoneva E.L., Stefanovich S.Yu., Pisarevskii Yu.V. and Mosunov A.V. (2000) Refined structures of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ and $\text{Pb}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ and the crystal Chemical regularities in the structure and properties of compounds of the langasite family. *Russ. J. Inorg. Chem.* **45**, 1642-1651.
- [9] Christensen J., Lidin S., Malaman B. and Venturini G. (2008) Vacancy ordering effects in AlB_2 -type ErGe_{2-x} ($0.4 < x < 0.5$). *Acta Cryst. B* **64**, 272-280. <https://doi.org/10.1107/S0108768108005119>
- [10] Iandelli A. (1964) MX_2 -Verbindungen der Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle mit Gallium, Indium und Thallium. *Z. anorg. allg. Chem.* **330**, 221-232. <https://doi.org/10.1002/zaac.19643300315>

- [11] Gladyshevskii E.I., Nakonechna N.Z., Cenxual, K., Gladyshevskii, R.E., Jorda J.L. and Hladyshevskii E.I. (2000) Crystal structures of $\text{PrAl}_x\text{Ge}_{2-x}$ compounds. *J. Alloys Comp.* **296**, 265-271. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00539-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00539-3)
- [12] Hoffmann R.-D. and Pöttgen R. (2001) AlB_2 -related intermetallic compounds – a comprehensive view based on group-subgroup relations. *Z. Kristallogr.* **216**, 127-145. <https://doi.org/10.1524/zkri.216.3.127.20327>
- [13] Hesse K.F., Liebau F., Böhm H., Ribbe P.H. and Phillips M.W. (1977) Disodium zincosilicate $\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$. *Acta Cryst. B* **33**, 1333-1337. <https://doi.org/10.1107/S0567740877006049>
- [14] Hogrefe A.R. and Czank M. (1995) Synthetic dipotassium zinc disilicate. *Acta Cryst. C* **51**, 1728-1730. <https://doi.org/10.1107/S0108270195003052>
- [15] Takéuchi Y. and Donnay G. (1959) The crystal structure of hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Acta Cryst.* **12**, 465-470. <https://doi.org/10.1107/S0365110X59001396>
- [16] Kranenberg C., Johrendt D. and Mevis A. (2002) The stability range of the CaAl_2Si_2 -type structure in the case of LnAl_2Ge_2 compounds. *Solid State Sci.* **4**, 261-265. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(01\)01237-7](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(01)01237-7)
- [17] Gladyshevskii E.I., Kripyakevich P.I. and Bodak O.I. (1967) The crystal structure of the compound CaAl_2Si_2 and its analogues. *Ukr. Fiz. Zh.* **12**, 445-452.
- [18] Martínez-Cruz L. A., Ramos-Gallardo A. and Vegas A. (1994) MSn and MSnO_3 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): New Examples of Oxygen-Stuffed Alloys. *J. Solid State Chem.* **88**, 594-596. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1186>
- [19] Krivovichev S.V., Shcherbakova E.P. and Nishanbaev T.P. (2012) The Crystal Structure of Svyatoslavite and evolution of complexity during crystallization of a $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Melt: A Structural automata description. *Can. Mineral.* **50**, 585-590. <https://doi.org/10.3749/canmin.50.3.585>
- [20] Ramos-Gallardo A. and Vegas A. (1995) The Al array in Al_2O_3 . A comparison with the $[\text{Al}_2]^{3-}$ and $[\text{Al}_2\text{Si}_2]^{2-}$ Zintl polyanions in Li_3Al_2 and CaAl_2Si_2 . *Z. Kristallogr.* **210**, 1-2. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.1.1>

- [21] Savin A., Nesper R., Wengert S. and Fässler T. E. (1997) ELF: The Electron Localization Function. *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1808-1833. <https://doi.org/10.1002/anie.199718081>
- [22] Klaska R. and Jarchow O. (1975) Die Kristallstruktur und die Verzwilligung von RbAlSiO_4 . *Z. Kristallogr.* **142**, 225-238. <https://doi.org/10.1524/zkri.1975.142.16.225>
- [23] Tagai T., Hoshi T., Suzuki M., Kato A. and Matsubara S. (1995) A new modification of slawsonite, $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Its structure and phase transition. *Z. Kristallogr.* **210**, 741-745. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.10.741>
- [24] Fleet M.E. (1992) Tetrahedral-site occupancies in reedmergnerite and synthetic boron albite (NaBSi_3O_8). *Amer. Mineral.* **77**, 76-84.
- [25] Chiari G., Gazzoni G., Craig J. R., Gibbs G. V. and Louisnathan, S. J. (1985). Two independent refinements of the structure of paracelsian, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Amer. Mineral.* **70**, 969-974.
- [26] Phillips M.W., Gibbs G.V. and Ribbe P.H. (1974) The crystal structure of danburite. A comparison with anorthite, albite, and reedmergnerite. *Amer. Mineral.* **59**, 79-85.
- [27] Kimata M. (1993) Crystal structure of KBSi_3O_8 isostructural with danburite. *Mineral. Mag.* **57**, 157-164. <https://doi.org/10.1180/minmag.1993.057.386.15>
- [28] Battersby T.R., Gantzel P., Balbridge K.K., and Siegel, J.S. (1995) Long C-C single bonds in anthracene dimers: The structure of bi(anthracene-9,10-dimethylene) photodimer is redetermined. *Tetrahedron Lett.* **36**, 845-848. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(94\)02396-S](https://doi.org/10.1016/0040-4039(94)02396-S)
- [29] Kammermeier S., Herges R. and Jones P.G. (1997) [2+2] Cycloaddition Products of Tetradehydroanthracene: Experimental and Theoretical Proof of Extraordinary Long C-C Single Bonds. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1757- 1760. <https://doi.org/10.1002/anie.199717571>
- [30] Burdett J.K. and Canadell E. (1988) Chromium boride (CrB_4) and manganese boride (MnB_4): electronic structures of two unusual systems containing the tetragonal carbon net. *Inorg. Chem.* **27**, 4437-4444. <https://doi.org/10.1021/ic00297a021>

- [31] Irran E., Koellisch K., Leoni S., Nesper R., Henry P.F., Weller M.T. and Schnick W. (2000) $Ce_4[Si_4O_4N_6]O$ - a hyperbolically corrugated layered oxonitridosilicate oxide with a crystallographically ordered distribution of oxygen and nitrogen. *Chemistry - A Eur. J.* **6**, 2714-2720. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20000804\)6:15%3C2714::AID-CHEM2714%3E3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20000804)6:15%3C2714::AID-CHEM2714%3E3.0.CO;2-J)
- [32] Karpov O.G., Pobedimskaya E.A. and Belov N.V. (1977) Crystal structure of a K, Ce silicate with a three-dimensional anion framework: $K_2Ce[Si_6O_{15}]$. *Kristallografiya* **22**, 382-384.
- [33] Fujihisa H., Akahama Y., Kawamura H., Yamawaki H., Sakashita M., Yamada T., Honda K. and Le Bihan T. (2004) Spiral chain structure of high pressure selenium-II' and sulfur-II from powder x-ray diffraction *Phys. Rev. B* **70**, 134106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.134106>
- [34] Finger L.W. and Hazen R.M. (1991) Crystal chemistry of six-coordinated silicon: a key to understanding the earth interior. *Acta Cryst B* **47**, 561-580. <https://doi.org/10.1107/S0108768191004214>
- [35] Liebau F. (1999) Silicates and perovskite: two themes with variations. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 1733-1737. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990614\)38:12%3C1733::AID-ANIE1733%3E3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990614)38:12%3C1733::AID-ANIE1733%3E3.0.CO;2-5)
- [36] Köllisch K. and Schnick W. (1999) $Ce_{16}Si_{15}O_6N_{32}$. An Oxonitridosilicate with Silicon octahedrally coordinated by nitrogen. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 357-360. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990201\)38:3%3C357::AIDANIE357%3E3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990201)38:3%3C357::AIDANIE357%3E3.0.CO;2-D)
- [37] Alonso J. A., Rasines I. and Soubeyroux J.L. (1990) Tristrontium di-aluminum hexaoxide: an intricate superstructure of perovskite. *Inorg. Chem.* **29**, 4768-4771. <https://doi.org/10.1021/ic00348a035>
- [38] Olyjnik H. and Holzapfel W.B. (1985) High-pressure structural phase transition in Mg. *Phys. Rev. B* **31**, 4682-4683. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.4682>
- [39] Isea R. and Vegas A. (1995) Distribution des distances Me-Me (Me=Mg, Ca, Sr) dans leurs composés. Distribution of the Me-Me distances (Me=Mg, Ca, Sr) in their compounds *C.R. Acad. Sci. Série II*, **320**, 397-402.

- [40] Rudin, S.P. and Liu A.Y. (1999) Predicted Simple-Cubic Phase and Superconducting Properties for Compressed Sulfur. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3049- 3052. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.3049>
- [41] Luo H., Greene G. and Ruoff A.L. (1993) β -Po phase of sulfur at 162 GPa: X-ray diffraction study to 212 GPa. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2943-2946. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2943>
- [42] Tamm T. and Pyykkö P. (2002) Possible high-pressure structures of sulfur trioxide. *Chem. Comm.* 336-337. <https://doi.org/10.1039/b107778c>
- [43] Santamaría-Pérez D. (2005) Reinterpretación de las estructuras de aluminatos y silicatos. Equivalencia entre oxidación y presión. PhD Thesis. <http://hdl.handle.net/10261/11428>
- [15b] Dimitrijevic, R., Dondur, V. and Kremenovic, A. (1996) Thermally induced phase transformations of Ca-exchanged LTA and FAU zeolite frameworks: Rietveld refinement of the hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ diphylosilicate structure. *Zeolites* **16**, 294-300. DOI: [10.1016/0144-2449\(95\)00154-9](https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00154-9)

15

CAPÍTULO 15. Factores electrónicos que condicionan el número de coordinación

15.1. LAS GEOMETRÍAS LINEAL Y ANGULAR DE LOS GRUPOS X-O-X EN SÓLIDOS EXTENSOS. SU RELACIÓN CON MOLÉCULAS AISLADAS

Comenzamos este capítulo con la imagen de las conformaciones angular y lineal que pueden adoptar los grupos tetraédricos [T-O-T] en las estructuras de los sólidos (Figura 15.1). Como vimos en el Capítulo 2, el modelo de los *radios de no-enlace* aplicado por OKH [1] no podía justificar estas conformaciones; un problema aún no resuelto. En dicho Capítulo también vimos que ambas conformaciones existen no solo en sólidos extensos (aluminatos o silicatos), sino que también afecta a especies moleculares.

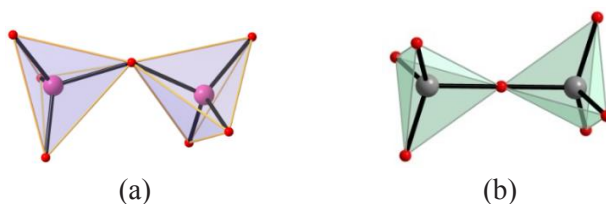


Figura 15.1. (a) Grupo angular $[P_2O_7]$ en $Si[P_2O_7]$. (b) Grupo lineal $[Si_2O_7]$ en $Sc_2[Si_2O_7]$. P: púrpura, Si: gris, O: rojo.

Por tanto, para explicar las diferencias entre ambas conformaciones en términos electrónicos, conviene comparar los di-aniones $[P_2O_7]^{4-}$ y $[Si_2O_7]^{6-}$ (Figura 15.1) con estructuras de moléculas, tales como éteres $R-O-R'$ o con análogos de Si, como el hexametildisiloxano $(H_3C)_3-Si-O-Si-(CH_3)_3$.

En fase gaseosa, las moléculas de éteres y la de hexametildisiloxano, son lineales. Por el contrario, en el estado cristalino, algunas moléculas de éteres son angulares, con un ángulo θ que varía desde 110° hasta 180° en las especies lineales. Incluso en algunos cristales moleculares coexisten moléculas $R-O-R'$ con ambas conformaciones.

El problema no es trivial y ha sido tratado por numerosos autores usando conceptos muy diversos e, incluso, aplicando distintos modelos de enlace. Uno de los primeros modelos que surgieron para explicar la linealidad en moléculas tales como XeF_2 y PCl_5 fue el concepto de hipervalencia (HV) desarrollado por Musher [2]. Ambas moléculas están representadas en la Figura 15.2.

La comparación de estas moléculas con nuestros grupos lineales [T-O-T] en sólidos es pertinente porque estos grupos pueden considerarse fragmentos estructurales semejantes a las “moléculas hipervalentes” (HV). Así, el grupo lineal Si-O-Si de la Figura 15.1 es equivalente a los grupos lineales de F-Xe-F o Cl-P-Cl en las moléculas de XeF₂ y PCl₅, respectivamente (Figura 15.2). En ambos casos, el átomo central, llamado “átomo dador”, es un elemento de los grupos 15 a 18 de la TPE. En los silicatos, dicho átomo es el O mientras que en las moléculas mencionadas son los átomos de Xe y P, respectivamente. Las estructuras y el enlace de las moléculas HV serán analizadas a continuación.

15.2. MOLÉCULAS HIPERVALENTES

Moléculas como PCl₅ y ICl₃ son conocidas desde los primeros estadios de la química y guardan semejanzas estructurales con moléculas como XeF₂ o aniones como [I₃]⁻. Las moléculas hipervalentes fueron definidas por Musher [2] como: “moléculas o iones formados por elementos de los grupos V-VIII (15-18) de la Tabla Periódica cuya valencia difiere de las valencias químicas asignadas como más estables que son: 3, 2, 1 y 0, respectivamente. Se las denomina hipervalentes (abreviado como HV) porque contienen átomos, llamados átomos dadores, que superan el número de valencias asignadas por la teoría tradicional, de forma que utilizan más pares de electrones de los que les proporcionan estabilidad según la teoría de Lewis-Langmuir”. Ejemplos de moléculas HV son PF₅, SF₄ y ClF₃, así como los fluoruros de xenón XeF₄, XeF₃ y XeF₂.

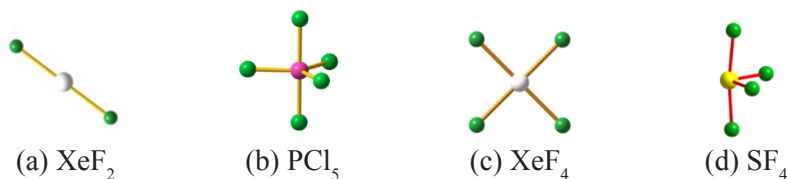


Figura 15.2. (a) Molécula hipervalente (HV₁) de XeF₂. (b) Molécula de PCl₅ con un enlace lineal Cl-P-Cl. (c) La molécula plana (HV₁) de XeF₄. (d) Molécula de SF₄. Xe: blanco, F: verde, P: púrpura, S: amarillo.

De acuerdo con la regla (8-N) de Pearson, derivada de la regla del octete de Lewis, un átomo de P alcanzaría su estabilidad formando 3 enlaces, como en PH₃ o PCl₃, pero no los 5 enlaces que forma en PCl₅ (Figura 15.2b). De igual manera, el átomo de S tendría saturada su valencia con dos enlaces, como en SCl₂, en lugar de los 4 formados en la molécula de SF₄ (Figura 15.2d). Estas moléculas, junto a los fluoruros de Xe, sinte-

tizados en los años 60, representaron un desafío, al violar la regla (8-N) generalmente aceptada.

Las estructuras de las moléculas HV fueron interpretadas por Musher [2] suponiendo que un orbital atómico p , ocupado por un par de electrones, formaría dos *enlaces hipervalentes* con otros dos átomos. Estos enlaces pueden ser de dos tipos:

- 1) En el primer tipo, todos los enlaces están formados únicamente por el solapamiento de orbitales atómicos p y las moléculas que los forman son denominadas *moléculas hipervalentes del tipo I* (HV_I). La molécula de XeF_2 pertenece a este grupo (Figura 15.2a) y su esquema de enlace se puede explicar así: Uno de los orbitales p del átomo de Xe, ocupado por dos electrones, formaría dos enlaces lineales Xe-F por solapamiento con los dos ligandos monovalentes de F. La molécula de XeF_4 , representada en la Figura 15.2c, también pertenece a este grupo pues los 4 enlaces Xe-F estarían formados por dos orbitales p mutuamente perpendiculares del átomo de Xe que están doblemente ocupados. Cada orbital del átomo de Xe solaparía con 2 orbitales p de los átomos de F. La mayoría de las moléculas hipervalentes, incluidas ICl_3 y SeF_4 , pertenecen a este grupo (HV_I).
- 2) El segundo tipo de enlace se da en aquellas moléculas en las que no solo participan los orbitales p del átomo central, sino también los s y d , originando así una reorganización electrónica que conlleva una reorganización espacial. A estas moléculas se las denomina moléculas del tipo HV_{II} , entre las que se encuentran PCl_3O , PF_5 , SF_6 , IF_7 , XeO_4 , SO_3 , Cl_2SO_2 , etc. Las moléculas de PCl_3O , PF_5 y SF_6 , representadas en la Figura 15.3, muestran cómo la participación de orbitales s y d del átomo dador, modifica la conformación de las moléculas de PCl_3O (hibridación sp^3), PF_5 (sp^3d) y SF_6 (sp^3d^2).

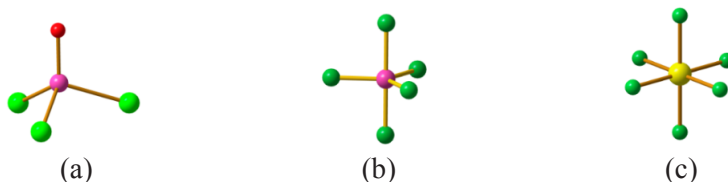


Figura 15.3. Moléculas hipervalentes del tipo HV_{II} que muestran la reorganización geométrica debida a la redistribución electrónica de los orbitales de los átomos dadores P y S. P: violeta, Cl/F: verde, O: rojo.

Las moléculas del tipo HV_I también se diferencian de las del tipo HV_{II} en que las primeras pueden considerarse como el producto de la adición de dos ligandos monovalentes a una “molécula estable”. Un ejemplo sería la molécula de XeF_4 (Figura 15.2c), formada por la adición de dos nuevos átomos de F a la molécula estable de XeF_2 (Figura 15.2a). Por ello, también se las denomina “hipermoléculas” o “*moléculas construidas por moléculas*”.

Por el contrario, las moléculas del tipo HV_{II} necesitan una descripción diferente. Así, en SF_6 (Figura 15.3) el átomo dador (S), con configuración (s^2p^4), no dispone de tres orbitales p mutuamente perpendiculares y doblemente ocupados con los que formar los tres pares de enlaces lineales de la coordinación octaédrica. Por lo tanto, su geometría debe explicarse admitiendo una reorganización electrónica en términos de orbitales híbridos sp^3d^2 .

El modelo de Musher no contempla la localización de pares inertes s^2 fuera de la distribución esférica, próxima al “core”. Su argumento se basa en la falta de evidencia experimental sobre la localización de los LP. Esta visión contrasta con la idea comúnmente aceptada, hoy en día, de pares inertes localizados en lóbulos externos. Un ejemplo elocuente está en la gran distorsión del octaedro de XeF_6 por la presencia de un par libre (LP) del átomo de Xe que apunta al centro de una de las caras del octaedro. Otro ejemplo similar nos lo proporciona las distorsiones octaédricas en la estructura de la telurita discutida en el Capítulo 10 (Figura 10.23).

15.3. HIPERVALENCIA EN POLIANIONES DE Zintl: APLICACIÓN A POLIANIONES DE Sb

Papouian y Hoffmann [3], en su artículo titulado: “*Hypervalent Bonding in one, two and three dimensions: Extending the Zintl-Klemm concept to non-classical electron-rich networks*”, usan el concepto de hipervalencia para cimentar una teoría que explique la estructura y el enlace de los esqueletos aniónicos, ricos en electrones. El trabajo está focalizado en compuestos intermetálicos de los elementos más pesados de los últimos grupos de la TPE; especialmente a los esqueletos de Sb. Su intención fue establecer una analogía entre la geometría de dichos esqueletos y la de las moléculas sencillas del tipo HV_I (XeF_2 , XeF_4 o I_3^-), en paralelo con la analogía existente entre el concepto de Zintl-Klemm y la regla del octete. En otras palabras, dichos autores trataron de deducir un “*principio de formación*” (*Aufbau Prinzip*) de cualquier esqueleto hipervalente de la misma manera en que el Principio del pseudo-átomo rige la formación de los polianiones de Zintl. En las próximas secciones analizaremos con más detalle los resultados más relevantes de estos Principios.

15.3.1. Geometrías clásicas de los polianiones de Sb

En la mayoría de los compuestos intermetálicos de Sb, los polianiones de Sb poseen geometrías que cumplen el ZKC, formando tres tipos de aniones:

- 1) Aniones Sb^{3-} aislados $\equiv (\Psi\text{-Kr})$ en La_3ZrSb_5 [4].
- 2) Aniones Sb^{2-} como halterios $[\text{Sb-Sb}]^{4-} \equiv (\Psi\text{-Br}_2)$ en Li_4Sb_2 [5].
- 3) Aniones Sb^- en forma de:
 - a) *Cadenas en zigzag* (en Ba_2Sb_3) [6].
 - b) *Cadenas helicoidales* (en KSb) [7].
 - c) *Ciclos cuadrados* $[\text{Sb}_4]^{4-}$ (en CoSb_3) [8].

De acuerdo con el ZKC Los aniones $[\text{Sb}^-]$ son equivalentes a $\Psi\text{-Te}$ y están bi-conectados como en los sexteles. En $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ [9], coexisten las tres especies aniónicas: Aniones aislados Sb^{3-} , halterios $[\text{Sb}_2]^{4-}$ y tetraciclos $[\text{Sb}_4]^{4-}$.

15.3.2. Estructuras no clásicas: Geometrías hipervalentes

Dentro del grupo de las estructuras “no-clásicas” el polianión más simple consiste en unidades lineales Sb_3 que puede considerarse como un fragmento de una cadena unidimensional (**1D**) lineal infinita del tipo $-\text{Sb} - \text{Sb} - \text{Sb} - \text{Sb} - \text{Sb}$ [3]. El oligómero $[\text{Sb}_3]$ se ha encontrado en $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ [10] y el análogo $[\text{As}_3]$ en $\text{Ca}_{14}\text{GaAs}_{11}$ [11].

Estas estructuras contienen 4 aniones monoatómicos Sb^{3-} (As^{3-}), un grupo tetraédrico AlSb_4 (GaAs_4) y polianiones lineales $[\text{Sb}_3]^{7-}$ o $[\text{As}_3]^{7-}$. De acuerdo con el ZKC, los 14 átomos de Ca, proporcionan 28 electrones que serían transferidos de la siguiente manera: De los 11 átomos de Sb, los 4 átomos aislados (Sb^{3-}) consumen 12 electrones y el grupo AlSb_4 aceptaría un total de 9 e^- de acuerdo con el siguiente esquema:



De donde, $[\text{AlSb}_4]^{9-} \equiv \Psi\text{-SiBr}_4$ (análogo a moléculas como CF_4 o SiF_4)

Los otros 7 electrones serían transferidos a los 3 átomos de Sb restantes que formarían polianiones $[\text{Sb}_3]^{7-}$. Al igual que las especies isoelectrónicas $[\text{I}_3]^-$ y XeF_2 , el anión $[\text{Sb}_3]^{7-}$ es un ejemplo clásico, de anión rico en electrones, del tipo HV_1 . Todos ellos son interpretables en términos de enlaces de (3c, 4e) y su geometría lineal $[\text{Sb-Sb-Sb}]^{7-}$ concuerda con los cálculos de DFT realizados con el homólogo $\text{Ca}_{14}\text{GaAs}_{11}$ [12] que contiene grupos lineales $[\text{As}_3]^{7-}$.

Como hemos visto anteriormente, moléculas como XeF_2 pueden explicarse en términos de enlaces multicentro; una extensión de los enlaces covalentes de $(2c, 2e)$. Además, el modelo puede aplicarse no solo a sistemas ricos en electrones sino también a sistemas con deficiencia electrónica.

Por ejemplo, el anión $[\text{Sb-Sb-Sb}]^{7-}$, posee un total de $22 e^-$ de valencia. Si admitimos que los átomos terminales se unen al átomo central sólo a través de orbitales p (enlaces σ), el diagrama de OM obtenido consiste en un *orbital enlazante* (χ_1), un *orbital no-enlazante* (χ_2) y un *orbital anti-enlazante* (χ_3). Los cuatro electrones involucrados en los enlaces (2 del Sb central + 1 de cada Sb terminal) ocuparían, pues, los OM χ_1 y χ_2 . La cuenta de electrones consiste, pues, en $2 e^-$ en cada uno de los dos enlaces σ más $18 e^-$ en forma de pares solitarios (3 LP por átomo de Sb) en los orbitales s, p_x y p_y . Las moléculas $[\text{I}_3]^-$, XeF_2 o $[\text{Sb}_3]^{7-}$ contienen, pues, $22/3$ electrones por átomo.



Figura 15.4. Molécula de BrF_3 , formada por un grupo F-Br-F ligeramente desviado de la linealidad, más un átomo de F adicional perpendicular al él. Br: rojo, F: verde.

En una cadena lineal de 5 miembros, la cuenta de electrones alcanzaría el valor de $[(2 \times 3 \times 5) + (5 + 1)] / 5 = 36/5$ electrones por átomo de Sb y la extrapolación a una cadena infinita con número impar de n átomos de Sb [13], daría lugar a $(n+1)/2$ orbitales moleculares del tipo χ_1 y χ_2 más $3n$ LP en los orbitales s, p_x y p_y , con un resultado final de $[(2 \times 3n) + (n + 1)] / n = 7n + 1$ electrones y para $n = \infty$ el resultado tiende a $7 e^-$ por átomo de Sb. Este esquema también puede aplicarse a los enlaces axiales de PF_5 (Figura 15.3b), SF_4 y BrF_3 , este último representado en la Figura 15.4, así como a las subredes lineales, cuadradas y cúbicas presentes en otros antimoniuros descritos en [3].

15.3.3. El anión lineal $[\text{Sb}_3]^{7-}$ y el angular $[\text{Sb}_3]^{5-}$

En la sección anterior hemos visto que algunos compuestos contienen cadenas infinitas de Sb lineales, en forma de hélices, y cadenas infinitas en zigzag. Esta última está representada en la Figura 15.5a. Si los oligómeros lineales $[\text{Sb}_3]^{7-}$, (isoestructurales con XeF_2) pueden derivarse de cadenas lineales infinitas de Sb, de la misma manera, grupos angulares $[\text{Sb}_3]$, isoestructurales

con la molécula de SF_2 (Figura 15.5b), podrían derivarse de las cadenas infinitas en *zigzag*, como la representada en la Figura 15.5a.

A diferencia de la molécula lineal de XeF_2 (tipo HV_1) que contienen $7+1/3 e^-/\text{átomo} = 22 e^-$, la molécula de SF_2 (Figura 15.5.b) tiene 20 electrones de valencia, de acuerdo con el ZKC. De ellos, $6 e^-$ corresponden al átomo de S y 14 a los 2 átomos de F, configurando una geometría angular (*no hipervalente*) cuyo átomo central de S está biconectado a los dos átomos terminales de F, según la regla (8-N).



Figura 15.5. (a) Cadena ideal en *zigzag* de átomos de Sb. (b) Molécula angular de SF_2 con el S conectado a dos átomos de F terminales. (c) Estructura angular del anión $[\text{Sb}_3]^{5-}$ en la que el átomo central actúa como $\Psi\text{-Te}$ y los dos terminales como $\Psi\text{-I}$. Sb: gris, S: amarillo, F: verde, anión $[\text{Sb}_3]^{5-}$: rosa.

A diferencia del anión lineal $[\text{Sb}_3]^{7-}$ existente en $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ [10], el polianión angular $[\text{Sb}_3]^{5-}$ se ha encontrado en $\text{La}_6\text{MnSb}_{15}$ [14] (Figura 15.5c). La linealidad de $[\text{Sb}_3]^{7-}$ concuerda con la de moléculas HV_1 mientras que el anión $[\text{Sb}_3]^{5-}$ es angular al igual que la molécula isoelectrónica SF_2 (Figura 15.5b). En $[\text{Sb}_3]^{5-}$ las distancias Sb-Sb son de 2.99 Å y el ángulo $\theta = 107.3^\circ$.

Esta geometría angular puede explicarse en el marco del ZKC. Así, las 5 cargas negativas de $[\text{Sb}_3]^{5-}$ transforman los dos átomos terminales en $\text{Sb} + 2e^- \rightarrow \Psi\text{-I}$, mientras que el átomo de central de Sb aceptaría un e^- convirtiéndose en $\text{Sb} + 1 e^- \rightarrow \Psi\text{-Te}$. El resultado es que el polianión de Zintl $[\text{Sb}_3]^{5-}$ es equivalente a una molécula de $\Psi\text{-}[\text{TeI}_2]$ mientras que $[\text{Sb}_3]^{7-}$ es isoelectrónico con $\Psi\text{-}[\text{I}_3]^-$. Hay que recordar que el grupo neutro $[\text{I}_3]$ es inestable y alcanza la estabilidad al añadirle un electrón adicional para convertirlo en un polianión HV_1 . Cálculos teóricos [3] predicen que la conversión de un anión lineal HV_1 $[\text{Sb}_3]^{7-}$ en una molécula angular tendría un coste energético de 5.8 eV mientras que la geometría angular del polianión de Zintl $[\text{Sb}_3]^{5-}$ supone una estabilización de 1.85 eV. Cálculos comparables asignan efectos análogos a las cadenas infinitas.

15.4. EL MODELO ALTERNATIVO DE GILLESPIE, VSEPR

El modelo conocido como **Valence Shell Electron Pair Repulsion** (VSEPR) que se puede traducir como teoría de la **Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia** (RPECV) fue desarrollado por Gillespie

y Nyholm [15] y posteriormente por Gillespie [16-18]. Está basado en parte en ideas previas de Sidgwick y Powell [19]. Puesto que el modelo aparece en toda la literatura con el acrónimo VSEPR, nosotros mantendremos ese nombre a lo largo del texto.

La teoría de Gillespie sobresale por su sencillez y por su fuerza intuitiva. Sin embargo, tiene la limitación de mantenerse a un nivel cualitativo; es capaz de justificar las geometrías moleculares pero no permite el cálculo de las energías de estabilización. La teoría VSEPR está íntimamente ligada a la Teoría del Enlace de Valencia (VB), con pares de electrones localizados en enlaces dirigidos. Es posible que ésta sea la causa de que ambos modelos de enlace (VB y VSEPR) hayan quedado relegados frente a la potencia predictiva de la Teoría de OM, especialmente en lo que respecta al cálculo de magnitudes físicas: distancias de enlace, entalpía de formación, frecuencias de vibración, etc.

A pesar de sus limitaciones, mostraremos que la teoría de enlaces dirigidos (BV) y su derivada, la teoría de VSEPR, proporcionan una visión intuitiva de las estructuras que ayudan en gran manera a su comprensión. Especialmente, la teoría de Gillespie pone de manifiesto que tanto la distribución de los pares de enlace (BP) como la de los pares solitarios (LP) son determinantes para la geometría molecular.

15.4.1. Aplicación del modelo VSEPR de Gillespie a los aniones $[\text{Sb}_3]^{7-}$ (linear) y $[\text{Sb}_3]^{5-}$ (angular).

El método “Extended Hückel” ha explicado la linearidad del anión $[\text{Sb}_3]^{7-}$ (HV_1) como debida a los 4 electrones que ocupan los orbitales moleculares χ_1 y χ_2 (enlazante y no-enlazante, respectivamente) que forman los dos enlaces lineales. Los otros 18 electrones quedarían localizados como LP en los 3 orbitales atómicos s , p_x y p_y en cada uno de los tres átomos de Sb ($2 \times 3 \times 3$ electrones).

El modelo de VB también podría dar cuenta de la linearidad del anión $[\text{Sb}_3]^{7-}$ si suponemos que el átomo central de Sb forma dos orbitales híbridos sp que, a su vez, formarían 2 enlaces σ con los orbitales p_z de cada uno de los átomos terminales. De esta forma justificaríamos la linearidad *pero no explicaríamos la localización de los 3 pares de electrones en el Sb central*. Es cierto que, en los átomos más pesados, la participación de los orbitales s en los enlaces es menos probable, debido a efectos relativistas. Por todo ello, el modelo VB en sí mismo, no explicaría adecuadamente la distribución de los electrones de valencia en las moléculas HV_1 .

Sin embargo, de acuerdo con Papoian y Hoffmann [3], las geometrías de $[\text{Sb}_3]^{7-}$ y $[\text{Sb}_3]^{5-}$ pueden explicarse de manera sencilla con el modelo de VSEPR [17]. Así, en el anión hipervalente $[\text{Sb}_3]^{7-}$ los tres LP del átomo central ocuparían las posiciones ecuatoriales de una bipirámide trigonal, mientras que los dos átomos terminales ocuparían las posiciones axiales de la Figura 15.6a.

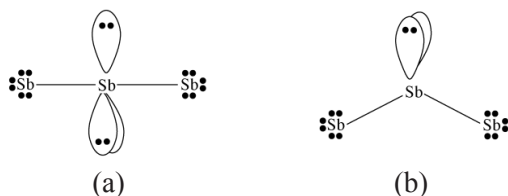


Figura 15.6. (a) Esquema del anión lineal $\text{HV}_1 [\text{Sb}_3]^{7-}$, mostrando los 3 LP en el plano ecuatorial de una bipirámide trigonal y los 2 Sb en las posiciones axiales. (b) Esquema del anión clásico de Zintl $[\text{Sb}_3]^{5-}$. El Sb central está rodeado tetraédricamente por 2 LP y por los dos Sb terminales.

Por el contrario, en el anión de Zintl $[\text{Sb}_3]^{5-}$, el Sb central adopta una geometría tetraédrica en la que dos vértices están ocupados por dos LP y los otros dos vértices por los átomos terminales de Sb. El resultado es la geometría angular representada en la Figura 15.6b. Las geometrías dependen, pues, del número de electrones de valencia de las moléculas. Así, en $[\text{Sb}_3]^{7-}$ los átomos Sb utilizan 4 e^- para formar dos enlaces ($2c$, $2e$) que, junto a los 3 LP localizados sobre cada átomo de Sb, sumarían 22 *electrones*. Por el contrario, en $[\text{Sb}_3]^{5-}$, los 4 e^- electrones en los 2 enlaces σ , junto a los 3 LP de cada átomo terminal de Sb (2×3) más los dos LP del Sb central sumarían 20 *electrones*.

Si ahora comparamos la geometría lineal del anión $[\text{Sb}_3]^{7-}$ con la de la molécula de PF_5 (Figura 15.3b), vemos que, en ambos casos, se forman cinco dominios electrónicos alrededor de los “cores” esféricos centrales, que están constituidos por los electrones internos de los átomos de Sb o de P. Los cinco dominios corresponden a BP o LP, lo cual indica que la similitud entre PF_5 and $[\text{Sb}_3]^{7-}$ es una prueba evidente del papel análogo que juegan tanto los LP como los pares de enlace (BP). Hay que tener en cuenta que los 2 átomos terminales de Sb en $[\text{Sb}_3]^{7-}$ se comportan como $[\Psi\text{-I}]$ y que los 3 LP ecuatoriales de la Figura 15.6a equivalen a los 3 enlaces ecuatoriales P-F en PF_5 (Figura 15.3b). El anión $[\text{Sb}_3]^{7-}$ podría, pues, reformularse como $[\text{Sb}(\Psi\text{-I})_2(\text{LP})_3]^- \equiv \text{PF}_2(\text{F})_3$, recordando las palabras de Hoffmann: *en la teoría de Gillespie LP y BP están situados al mismo nivel* [3, 15, 19].

Esta es la razón de que, con pocas excepciones, la geometría de las moléculas AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 y AX_2E_3 (donde $\text{E} = \text{LP}$) esté basada en una

bipirámide trigonal con cinco dominios electrónicos. Allí donde un ligando (X) desaparece, un LP ocupa su lugar, de tal forma que podemos establecer una secuencia de compuestos que, partiendo de la molécula de $\text{PF}_5 \rightarrow \text{SF}_4(\text{E}) \rightarrow \text{BrF}_3(\text{E})_2 \rightarrow \text{XeF}_2(\text{E})_3$, nos llevaría a la de XeF_2 , esta última, similar a los polianiones $[\text{I}_3]^-$, $[\text{ICl}_2]^-$ y $[\text{Sb}_3]^{7-}$.

Gillespie [17] sugirió que la sustitución de ligandos por LP puede ocasionar distorsiones de las geometrías ideales ya que la repulsión entre enlaces axiales y ecuatoriales (ángulos de $\sim 90^\circ$) es mayor que entre los ligandos ecuatoriales (ángulos de $\sim 120^\circ$). De hecho, a este factor se le considera responsable del ligero alargamiento de las distancias de enlace axiales respecto a las de los enlaces ecuatoriales. Estas diferencias no pueden ser explicadas por ningún modelo de OM.

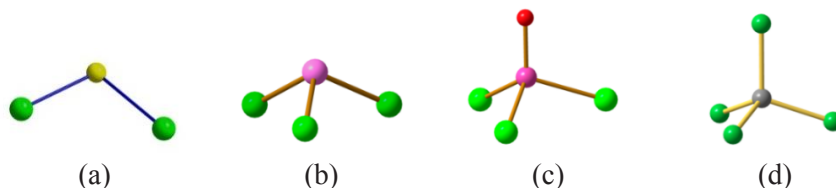


Figura 15.7. (a) Molécula angular de $\text{SCl}_2(\text{E})_2$. (b) Molécula piramidal de $\text{PCl}_3(\text{E})$. (c) Molécula tetraédrica de PCl_3O . (d) Molécula de SiF_4 . S: amarillo, P: púrpura, Si: gris, F/Cl: verde, O: rojo.

En la molécula de PF_5 , la diferencia entre distancias axiales (1.580 Å) y ecuatoriales (1.522 Å) es relativamente pequeña, lo que indica que las fuerzas repulsivas no pueden causar estas pequeñas variaciones. Estudios de NMR han puesto de manifiesto que no existe diferencia alguna entre ambas clases de átomos, al menos en los tiempos de detección de la técnica.

Así, a la luz de la teoría VSEPR, los argumentos que justifican la geometría del anión $\text{HV}_1 [\text{Sb}_3]^{7-}$ pueden aplicarse también a la geometría clásica del anión de Zintl $[\text{Sb}_3]^{5-}$ (Figura 15.6b) y a la molécula isoelectrónica SCl_2 (Figura 15.7a). La geometría tetraédrica alrededor del átomo de S en $\text{SCl}_2(\text{E})_2$ ocurre en las moléculas isoelectrónicas $\text{PCl}_3(\text{E})$ y en PCl_3O o SiF_4 , de la Figura 15.7.

15.5. HIPERVALENCIA EN EL CARBOCATION

$[(\text{H}_3\text{C})_3\text{-Si-CH}_3\text{-Si-(CH}_3)_3]^+$

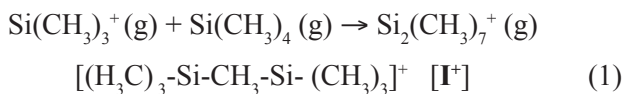
En esta sección vamos a usar el concepto de hipervalencia para explicar la estructura del carbocatión $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{-Si-CH}_3\text{-Si-(CH}_3)_3]^+$. Nuestra intención es demostrar que muchos de los conceptos que se aplican de manera restringida a

determinados grupos de compuestos, pueden aplicarse también, con la debida precaución, a otros campos de la química; tanto en la química inorgánica, como en la orgánica, existen territorios comunes donde ambos campos se solapan [20].

Muestra de este solapamiento es la especie $[I_3]^-$. Su linealidad puede explicarse con el modelo de OM (Extended Hückel) o con el de enlaces dirigidos (VB), que está implícito en la teoría VSEPR. La ionización de una molécula neutra como $[I_3]$ se justificó porque en ella, uno de los lóbulos ecuatoriales estaría ocupado por un solo electrón, haciendo del grupo $[I_3]$ una especie inestable y extremadamente reactiva que se estabilizaría con un electrón adicional como en $[I_3]^-$.

En este punto, hay que recordar el final del Capítulo 11, donde establecimos con claridad que la conformación (lineal o angular) de los grupos $[T-O-T]$, en los óxidos inorgánicos, no era un problema secundario sino que guardaba relación con moléculas. Ahora, pues, la discusión vira hacia la Química Molecular. Puesto que los polianiones silicatos, fosfatos, etc. no poseen las características de las moléculas HV_1 (como XeF_2), es necesario encontrar una especie (ion o molécula) que sirva de nexo entre los iones HV_1 y los grupos $[T-O-T]$. Recordemos que este capítulo comenzaba con una discusión sobre los grupos Si_2O_7 y P_2O_7 de la Figura 15.1.

Esta conexión puede hacerse con un catión que sólo existe en fase gaseosa. A diferencia de los grupos $[T-O-T]$, no posee ningún átomo de O puente sino que los grupos terminales se unen a un radical metilo ($\bullet CH_3$) central. Su fórmula es $[(H_3C)_3-Si-CH_3-Si-(CH_3)_3]^+$ al que, de ahora en adelante denominaremos como $[I^+]$. Fue aislado por primera vez [21] a presiones de 0.3 torr, según la reacción (1).



La síntesis fue confirmada por espectrometría de masas [22, 23] y más recientemente se ha confirmado su formación y su estructura se ha optimizado por cálculos teóricos [24], como se muestra en la Figura 15.8.

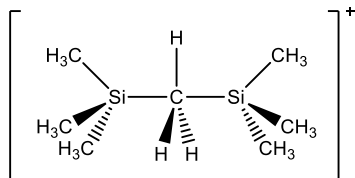


Figura 15.8.- Estructura molecular del carbocatión $Si_2(CH_3)_7^+ [I^+]$ con un átomo de C penta-coordinado.

El carbocatión $[I^+]$ tiene simetría C_3 y su átomo central de carbono está penta-coordinado ocupando el centro de una bipirámide trigonal, con los 3 átomos de H en posiciones ecuatoriales y los dos átomos de Si en las apicales. Esta especie cargada podría considerarse también como la interacción de un catión $[CH_3]^+$ con dos radicales $(CH_3)_3Si\cdot$. La singularidad del átomo de C penta-coordinado quedó reflejada en el título del artículo [24]: “*How can a carbon atom be covalently bound to five ligands? The case of $Si_2(CH_3)_7^+$* ”. Otros trabajos teóricos [25, 26] han sugerido la estabilidad de otros iones carbonio penta-coordinados y de otras moléculas que contienen elementos más electropositivos que el carbono, tales como Be u otros átomos tetravalentes como átomos centrales. En todos ellos el enlace se ajusta al modelo (3c, 2e).

En $[I^+]$ el átomo central de C (CH_3^+) solo posee 3 electrones de valencia, que forman los 3 enlaces ecuatoriales C-H, y ello obliga al átomo de carbono central y a los dos átomos de Si a formar un enlace (3c, 2e) [24]. En este sentido, el carbocatión $[I^+]$ podría considerarse *hipervalente* ya que el átomo central de carbono se une a 5 ligandos (3 H + 2 Si), en lugar de formar los 4 enlaces predichos por las reglas de valencia.

Sin embargo, el catión $[I^+]$ y las especies HV de Musher difieren en un aspecto fundamental: Mientras en las moléculas HV_1 el átomo central (grupos 15-18) utiliza más electrones que los asignados por la teoría del octete, en $[I^+]$ el átomo puente es un *catión* CH_3^+ del grupo 14 cuyo átomo de C puede considerarse como un pseudo-elemento del grupo 13 (Ψ -B), de manera que su “*deficiencia electrónica*” (3 e^-) induciría la formación de los 5 enlaces covalentes. Por lo tanto, el grupo Si-C-Si, con 20 e^- de valencia (7+6+7), lejos de adoptar la conformación angular propia del anión isoelectrónico $[Sb_3]^{5-}$, adopta la geometría lineal de $[Sb_3]^{7-}$ que fue atribuida a los 22 e^- de valencia [3]. Así, el catión $[I^+]$ nos dice *que el número electrones de valencia no determina la geometría final (lineal o angular)*.

15.6. EL CATIÓN $[(H_3C)_3-Si-CH_3-Si-(CH_3)_3]^+$ Y LOS GRUPOS Si-O-Si

Es posible que en este punto de la discusión sobre moléculas lineales HV_p , algún lector haya podido establecer una relación entre las moléculas hipervalentes, el carbocatión $[I^+]$ y los óxidos de los elementos del bloque p . Por ello, antes de proceder al análisis de las estructuras, hemos de admitir que algunos lectores pudieran sentirse desconcertados por el hecho de que utilizemos formas o conceptos aparentemente conflictivos en el pensamiento químico, tal como se advirtió en [20].

Así, hemos hablado simultáneamente de *iones* en fase gaseosa, de *moléculas discretas* y de *sólidos cristalinos*; y hemos pasado desde la química inorgánica a la química orgánica. Pero además, el modelo **VSEPR** de Gillespie será discutido más tarde junto al concepto de *Isolobularidad* de Hoffmann. Como ya apuntaran Vegas *et al.*, [20] este procedimiento se puede justificar recordando tanto el contenido como la intención de algunos artículos, tales como: “*Does the death knell toll for the metallic bond?*” [27], “*The metallic bond - dead or alive? A comment*” [28] y “*A conversation on VB vs MO theory: a never-ending rivalry?*” [29].

Recordando los comentarios expresados en [20], “*siempre que surge un nuevo concepto, éste convive con vestigios de las ideas antiguas, aparentemente incompatibles con las nuevas, y esta coexistencia puede generar dudas e inquietudes. En estos casos, se suelen usar vocablos unificadores para hacer más asequibles los nuevos modelos*”. Por ejemplo, los esfuerzos para conectar la ciencia molecular con la del estado sólido han generado aproximaciones tales como “*molecular-unit-cell approach*” [30, 31] o de la técnica de cálculo denominada “*small-periodic-cluster technique*” [32, 33].

A este respecto, son especialmente ilustrativos los estudios que usan el llamado “*fragment formalism*” [34, 35] en el que conviven conceptos tan opuestos como bandas y enlaces dirigidos; modelos basados en VSEPR y en la teoría de OM; moléculas, fragmentos de moléculas y cristales “*infinitos*”. Es en este contexto en el que discutiremos la conformación de los grupos *X-O-X*, teniendo en cuenta los hechos estructurales de las moléculas HV y del carbocatión [I⁺] [20].

Hemos visto en numerosas ocasiones que los polianiones más sencillos constan de dos tetraedros unidos por un vértice común (Figuras 15.1 y 15.9b). Su fórmula general es $[\text{O}_3\text{X-O-XO}_3]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Si, P, S, Cl}$) y sus nombres van precedidos del prefijo *di-* o *piro-* como en el disilicato $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ o en el pirofosfato $\text{Si}[\text{P}_2\text{O}_7]$ (Capítulo 12). Hay que recordar que $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ es uno de los pocos compuestos con grupos lineales Si-O-Si. En ellos, el átomo de O central (Figura 15.9b), esta anclado en el centro de un hipotético enlace Si-Si. Lo mismo ocurre en los polianiones $[(\text{O}_3\text{PO})_3\text{Si-O-Si}(\text{OPO}_3)_3]^{12-}$ en $\text{Mo}_4[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]$ [36], en $\text{In}_4[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]$ [37] y en $\text{Si}_3[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]$ [38], representados en la Figura 15.9a. Frente a ellos, vemos la disposición angular ($\theta = 147^\circ$) en los grupos Si-O-P en el polianión $[(\text{O}_3\text{PO})_3\text{Si-O-Si}(\text{OPO}_3)_3]^{12-}$ de la Figura 15.9a.

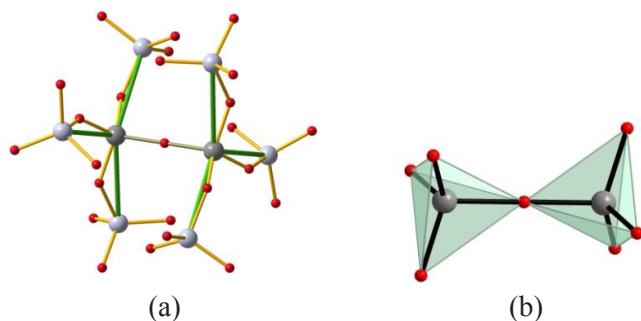


Figura 15.9. (a) Polianión $[(\text{O}_3\text{PO})_3\text{Si-O-Si}(\text{OPO}_3)_3]^{12-}$ en $\text{In}_4[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]$ y en $\text{Mo}_4[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]$. El grupo Si-O-Si es lineal mientras que los seis enlaces Si-O-P son angulares. Si: negro, P: gris claro, O: rojo. (b) Anión $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ en $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ con un grupo lineal Si-O-Si.

Probablemente, la característica más importante del carbocatión $[\text{I}^+]$ es que el grupo central CH_3^+ es isoelectrónico con un átomo neutro de O ($6 e^-$ de valencia). Si relacionamos esta observación con el concepto de isolobularidad de Hoffmann [39], cabría esperar la existencia de compuestos similares en los cuales el átomo central fuera un átomo de O en lugar de CH_3^+ . Entre ellos podemos citar los éteres orgánicos $\text{H}_3\text{C-O-CH}_3$ así como los innumerables polianiones como el representado en la Figura 15.9a, a los que podríamos añadir los polimorfos de SiO_2 (cuarzo, cristobalita, tridymita, coesita y keatita). Teniendo en cuenta los aspectos mencionados, podríamos establecer la siguiente premisa:

Si el átomo de O fuera isolobular con los grupos $-\text{CH}_2^-$ y $-\text{CH}_3^+$, entonces, podríamos establecer una correspondencia entre las moléculas angulares $\text{H}_3\text{C-CH}_2-\text{CH}_3$ y $\text{H}_3\text{C-O-CH}_3$, por un lado, y entre las especies lineales $[(\text{H}_3\text{C})_3-\text{Si-CH}_3-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3]^+ [\text{I}^+]$ y $(\text{H}_3\text{C})_3-\text{Si-O-Si}-(\text{CH}_3)_3$, por otro lado.

En las moléculas angulares, los átomos centrales (C, O) forman 2 enlaces covalentes ($2c$, $2e$), ya sean O-C o C-C, con los átomos terminales de C, y la disposición espacial de los pares libres (LP) del átomo central- O en $(\text{H}_3\text{C-O-CH}_3)$ - debería coincidir con los enlaces C-H cuando el grupo puente sea $-\text{CH}_2-$ (por ejemplo en $(\text{H}_3\text{C-CH}_2-\text{CH}_3)$). Por el contrario, en las especies lineares, como en $[\text{I}^+]$, los tres enlaces ecuatoriales C-H (Figura 15.10) inducen la formación de un grupo lineal Si-C-Si unido por un enlace de ($3c$, $2e$). Como se ha sugerido en [3] esta idea concuerda con las geometrías preferidas en el modelo VSEPR.

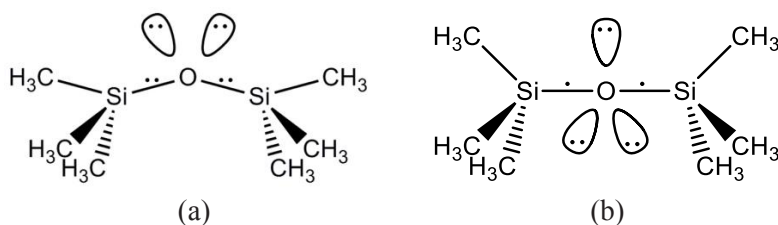


Figura 15.10. (a) Esquema de una molécula angular de hexametildisiloxano (b) La molécula lineal de hexametildisiloxano y del catión $[I^+]$ mostrando la equivalencia de LP y enlaces C-H (Compárese con la Figura 15.8).

Si ahora intentáramos crear un patrón de enlace para la molécula de $(H_3C)_3-Si-O-Si-(CH_3)_3$, isolobular con el catión $[I^+]$, tendríamos las dos posibilidades esquematizadas en la Figura 15.10. La primera, representa la formación de una molécula angular como las moléculas de éter o de propano. En la molécula de éter, los átomos de O y sus 2 LP equivaldrían a los enlaces C-H del grupo $-CH_2-$ del propano.

El segundo modelo contempla una molécula lineal cuyo patrón de enlace se ajustaría a la distribución de electrones en $[I^+]$, es decir, el grupo Si-O-Si unido por un enlace de $(3c, 2e)$ y los 6 electrones restantes del átomo de O distribuidos en tres LP situados en el plano ecuatorial, simulando los tres enlaces ecuatoriales C-H en $[I^+]$. Esto implica que, alrededor de un átomo central esférico, pueden ordenarse cinco dominios, que pueden ser indistintamente dominios de enlace (BP) o de pares libres (LP). Recordemos las moléculas de AX_5 , $AX_4(E)$, $AX_3(E)_2$, y $AX_2(E)_3$ (LP = E), todas ellas bipirámides trigonales con cinco dominios, como ocurre en XeF_2 y en los iones ICl_2^- y I_3^- .

Aunque Hoffmann [39] subrayó que dos grupos isolobulares no tienen que ser necesariamente isoestructurales ni tampoco isoelectrónicos, el carácter isolobular del grupo metileno ($-CH_2-$) y del átomo de O es evidente tanto en las moléculas angulares $H_3C-CH_2-CH_3$ y $H_3C-O-CH_3$ como también en las moléculas cíclicas de ciclopropano $(CH_2)_3$ y del óxido de etileno (H_2COCH_2) . Precisamente, el carácter isolobular e isoelectrónico de (CH_2) y del átomo de O, se ha aplicado a la síntesis de un derivado del silicato laminar saponita en el que parte de los átomos de O se han sustituido por grupos metileno [40].

15.7. CÁLCULOS DE LA ELF PARA LA MOLÉCULA DE $(H_3C)_3-Si-O-Si-(CH_3)_3$

El concepto de ELF fue definido en el Capítulo 11, Sección 5, al discutir los máximos no-nucleares. En este caso, cálculos preliminares sobre la

molécula de $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$ mostraron una estabilidad semejante para ambas conformaciones, lineal y angular, según se desprende de sus energías. Ambas conformaciones se analizarán separadamente. En todos los casos la topología de los dominios se ha representado por isosuperficies con valores de ELF = 0.84.

15.7.1. La geometría angular de $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$

El mínimo de energía se alcanzó para un ángulo Si-O-Si, $\theta \sim 170^\circ$ con $d(\text{Si-O}) = 1.65 \text{ \AA}$. Los máximos de ELF se localizaron en las siguientes posiciones (ver Figura 15.11):

- Tres *basins* esféricos asociados a los *cores* de los átomos de Si y O.
- En el centro de los enlaces Si-O aparecen dos *regiones disinápticas* asociadas a los enlaces Si-O. Su población (1.62 e^- cada una) concuerda con enlaces de (2e, 2c).
- En la región de los LP de los átomos de O aparecen dos atractores que están fusionados a lo largo de un arco continuo de 120° . Su población de 4.62 electrones, también concuerda con la esperada para dos LP.

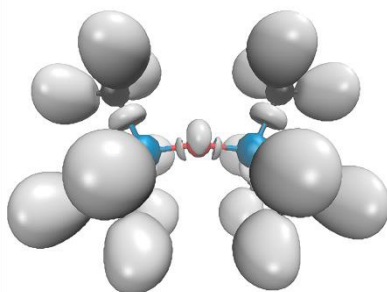


Figura 15.11. Distribución de la ELF en la molécula angular de hexametildisiloxano $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$. Los *basins* azules corresponden a los *cores* de los átomos de Si. La balsa roja situada, casi oculta, en el centro de la molécula representa el core del átomo de O y las balsas negras a los cores de los átomos de C. El máximo del core del átomo de O está casi oculto por el arco gris formado por sus dos LP fusionados. Las líneas que representan los enlaces Si-O, contienen dos balsas disinápticas que corresponden a los dos BP. En la parte superior de las basins de Si (azules) pueden apreciarse las balsas disinápticas correspondientes a los enlaces Si-C. Los máximos más externos corresponden a átomos de H de los metilos terminales. Reproducido de Vegas *et al.*, [20]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

La geometría angular es la más frecuente en las moléculas análogas de éteres y propano, de acuerdo con la isolobularidad de los átomos de O y de los grupos $\cdot\text{CH}_2\cdot$. Así, los dos LP del átomo de O equivalen a los dos enlaces C-H del grupo metileno. Los cálculos de la ELF no llegan a discernir los dos LP fusionados (ver Figura 15.11), pero lo importante es que la conformación angular es consistente con la existencia de dos LP, en concordancia con el modelo de VSEPR que equipara enlaces y LP [3]. Compárese el arco fusionado de la Figura 15.11 con el esquema de la Figura 15.10a.

La importancia de esta interpretación, basada en el concepto de isolobularidad [39], radica en que también proporciona “base conceptual” a la aproximación cualitativa, conocida como “*el modelo de aniones en matrices metálicas*” (modelo AMM) [41, 42]. Este modelo concibe las estructuras como formadas por un esqueleto de átomos X , unidos por enlaces covalentes dirigidos y donde cada átomo de O trata de capturar dos electrones situándose en la proximidad de los pares de electrones. Como hemos visto en Capítulos previos, el modelo puede aplicarse no sólo a moléculas sino también a sólidos extensos como hemos mostrado en los Capítulos 12 a 14.

15.7.2. La geometría lineal de $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$

Los cálculos de ELF para la conformación lineal llevan a la topología de los dominios representados en la Figura 15.12. La ELF nos muestra:

- Tres dominios esféricos (cores) asociados a los átomos de Si and O (esferas azules y rojas, respectivamente) en la Figura 15.12.
- Dos *basins* disinápticas asociadas a las regiones de los enlaces Si-O, con una población de 1.46 electrones en cada una, de acuerdo con enlaces de (3c, 2e).
- Tres *cuencas* (*basins*) monosinápticas de valencia, localizadas en el plano ecuatorial, que corresponderían a los pares libres (LP) del átomo de oxígeno. Como en la geometría angular, los tres LP están fusionados en forma de toroide cuya población total ascendería a 4.90 electrones (valor esperado de $6 e^-$).

Al igual que en la molécula angular, la Figura 15.12 muestra que los dos “*basins*” en la línea de los enlaces Si-O están desplazados hacia el átomo de O. Sus poblaciones son menores que en la molécula angular, lo cual indica que en la lineal, los grupos Si-O-Si estarían unidos por un enlace de

(3c, 2e). Cada átomo de Si contribuiría con un electrón por medio de un orbital híbrido sp^3 . Un orbital vacío p del átomo de O puente también participa en el enlace.

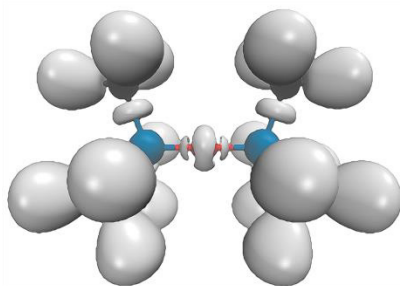


Figura 15.12. Localización de los atractores de la ELF en la molécula lineal de $(H_3C)_3-Si-O-Si-(CH_3)_3$. Las balsas azules corresponden a los cores de los átomos de Si. La balsa roja situada en el centro de la molécula representa el core del átomo de O y las balsas negras a los cores de los átomos de C. Los dos atractores situados en las líneas de los enlaces O-Si están desplazados hacia el átomo de O. Los 3 LP del átomo de O se fusionan formando un toroide que oculta al core de O. También pueden verse las cuencas de los enlaces Si-C. Reproducido de [20]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

En consecuencia, los 6 electrones de valencia del átomo de O, se aparearían en 3 LP, situados en el plano ecuatorial que corresponderían a 3 orbitales híbridos sp^2 . Estos LP serían equivalentes a tres enlaces C-H en $[I^+]$. Esta interpretación también da sentido a las predicciones del modelo VSEPR [43] de forma que la topología de la ELF confirma la isolobularidad de los átomos de O en $(H_3C)_3-Si-O-Si-(CH_3)_3$ y del grupo $(CH_3)^+$ en $[I^+]$ (compárense las Figuras 15.10b y 15.12).

En otras palabras, *la linearidad del grupo Si-O-Si es decisiva en la localización de los LP ligados al átomo de O*, al igual que la linearidad del grupo Si-C-Si, en $[I^+]$ induce la coordinación bipiramidal trigonal del átomo central de C [44].

15.8. LA MOLÉCULA ISOELECTRÓNICA $(H_3C)_3-Si-BH_3-Si-(CH_3)_3$

Esta molécula contiene como grupo central la molécula de borano BH_3 que es isolobular tanto con $(CH_3)^+$ como con el átomo de O. Los cálculos teóricos realizados con esta hipotética molécula dan los resultados mostrados en la Figura 15.13 [20].

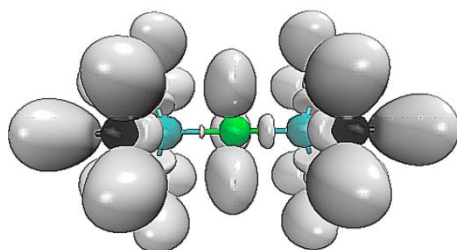


Figura 15.13.- Localización de los atractores (*basins*) de la ELF en la molécula lineal de $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-Si-BH}_3\text{-Si-(CH}_3)_3$. Los *basins* azules corresponden a los electrones internos de los átomos de Si. El *basin* verde representa el core del átomo de B y los *basins* negros los de los átomos de C. Los dos atractores situados en las líneas de los enlaces B-Si son desiguales. Los 3 enlaces B-H ocupan el plano ecuatorial al igual que los C-H en $[\text{I}^+]$. Los enlaces Si-C también son visibles. Reproducido de Vegas *et al.*, [20]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

En $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-Si-BH}_3\text{-Si-(CH}_3)_3$ la conformación lineal es la más estable, si bien el grupo BH_3 se desvía ligeramente de la planaridad, con ángulos H-B-H de 118.6° y distancias Si-B de 2.04 y 2.06 Å (ver Fig. 15.13). Esta geometría ligeramente piramidal del grupo BH_3 podría sugerir una diferente donación de carga desde los dos fragmentos laterales $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ hacia el grupo central BH_3 . De hecho, las poblaciones de las dos *cuencas* disinápticas asociadas a las regiones de los enlaces Si-B tienen valores dispares (0.98 y 1.47 electrones), como se muestra en la Figura 15.13.

Esta molécula podría considerarse también como un aducto de la hipotética molécula de $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-Si-Si-(CH}_3)_3$ con una molécula de BH_3 , si admitimos que el orbital sp^3 vacío de la molécula piramidal de BH_3 tuviera la acidez suficiente como para aceptar parte de la carga del hipotético enlace Si-Si. Este esquema daría lugar a una geometría angular del grupo Si-B-Si que no resultó estable al nivel de los cálculos realizados [20].

15.9. ISOLOBULARIDAD Y ADUCTOS. SU APLICACIÓN A LAS ESTRUCTURAS DE LOS ÓXIDOS

De los anteriores resultados se desprenden dos consecuencias importantes:

1. *El concepto de isolobularidad puede aplicarse a los óxidos para explicar ciertos hechos estructurales que hasta ahora habían permanecido oscuros.* Uno de ellos es la geometría de las moléculas de los óxidos binarios del Bloque *p*, como por ejemplo la serie P_4O_x ($x = 6-10$), que preservan la topología de las estructuras de los elemen-

tos. Este aspecto, ya tratado en el Capítulo 10, podemos racionalizarlo ahora con los cálculos de la ELF realizados en la molécula de P_4O_6 [20]. Los atractores de la ELF están representados en la Figura 15.14c y 15.14d.

2. Los óxidos podrían verse también como aductos en los que un par de electrones, ya sean de un enlace $X-X$ ($2c$, $2e$) o de LP asociados a los elementos del Bloque p (grupos 14-17) serían donados al átomo aceptor de O en su orbital p vacío. Las estructuras de la Figura 15.14 ilustran el proceso conceptual.

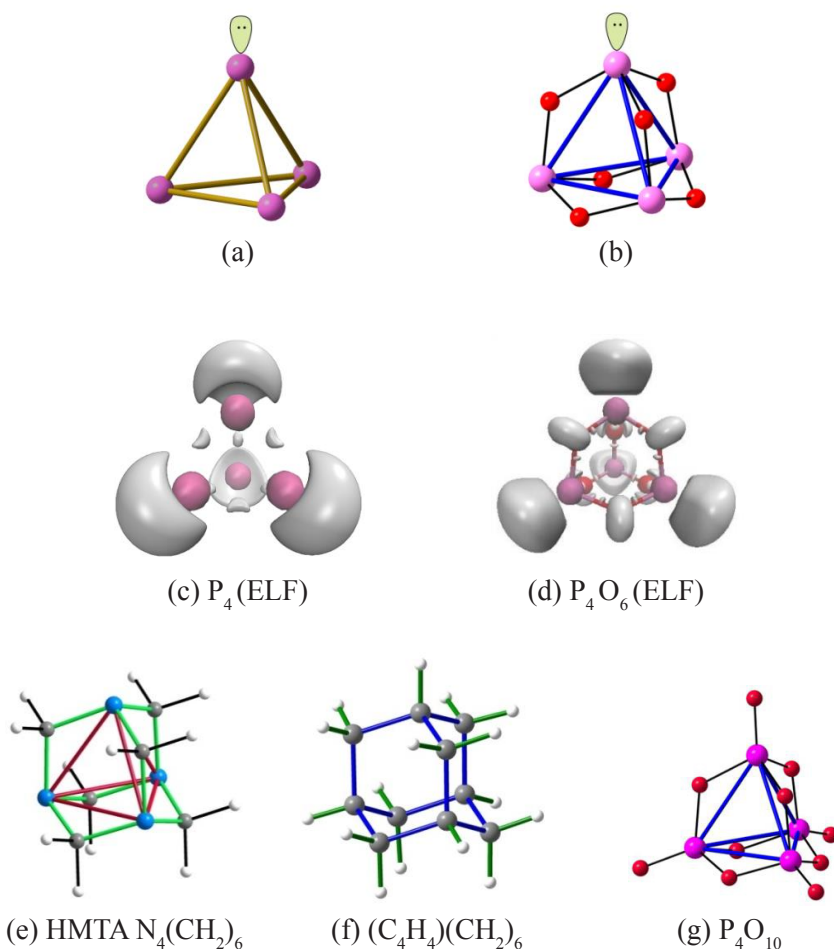


Figura 15.14. (a) Estructura de la molécula de P_4 . Cada átomo de P está coronado por un par libre (LP) como el localizado en la parte superior de la molécula. (b)

La molécula de P_4O_6 con los 6 átomos de O localizados cerca de los 6 enlaces P-P (ángulos P-O-P de 127°). (c) Localización de los dominios de la ELF en P_4 (isosuperficie a $ELF = 0.84$) a partir de las funciones de onda optimizadas al nivel teórico B3LYP/6-311++G(d,p). La molécula está vista por la base del tetraedro y muestra que los dominios de la ELF están desplazados de las líneas P-P. Los *basins* violetas representan los cores de los átomos de P. Los dominios grises corresponden a los enlaces y a los LP. (d) Valores de la ELF para P_4O_6 . Los dominios esféricos violetas corresponden a los cores de P y los rojos a los cores del oxígeno. Los *basins* de menor tamaño están próximos al punto medio de los enlaces P-O y los de mayor tamaño pertenecen a los pares libres del P y a los dos LP de los átomos de O que están fusionados en forma de arco continuo. (e) Molécula de hexametilentetraamina. N: azul, C: negro, H: blanco. Los 4 átomos de N, unidos por líneas rojas, forman un tetraedro similar al de P_4 que se expande por la inclusión de los 6 grupos metileno equivalentes a un átomo de $O(E)_2$. Compárese con la Figura (d). (f) La estructura isoelectrónica del adamantano donde el enlace vertical C-H juega el papel del par libre de los átomos de N en (e). C: negro, H: blanco. (g) La molécula de P_4O_{10} . P: violeta, O: rojo. Reproducido de Vegas *et al.*, [20]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

15.10. LA CONCORDANCIA ESTRUCTURAL DE P_4O_6 , $(C_4H_4)(CH_2)_6$ (ADAMANTANO), $N_4(CH_2)_6$ (HEXAMETILENTETRAAMINA) Y P_4O_{10}

15.10.1. P_4 y P_4O_x

De acuerdo con la teoría del VB, los enlaces P-P en P_4 deberían estar tensionados debido a los ángulos P-P-P de 60° . En consecuencia, dichos enlaces deberían estar arqueados adoptando forma *de banana*. Esta hipótesis concuerda con los mapas de densidad electrónica (DE) y su análisis topológico (Laplaciana de la DE) [45]. Los mapas, reproducidos en la Figura 15.15, muestran que los puntos críticos de enlace (BCP) están desplazados de las líneas que unen las posiciones nucleares de los átomos de P, en sentido opuesto al centro de la molécula, de forma que los BCP se localizan sobre líneas curvas que simulan los orbitales del *tipo banana* mencionados anteriormente. Dicha posición coincide también con los *basins* de la ELF representados en la Figura 15.14c. Es decir, los cálculos de la ELF [20] los mapas de DE y los BCP [45] son consistentes. La deformación, típica de enlaces tensionados, está cuantificada por el valor del ángulo de flexión (5°) entre la línea P-P y el BCP, aunque el ángulo es más abierto que el obtenido por otros autores [46].

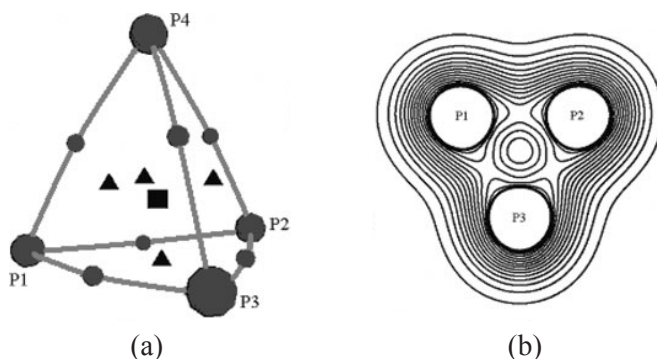


Figura 15.15. (a) Grafo molecular de la molécula de P_4 mostrando los puntos críticos deducidos de la Laplaciana de la densidad electrónica. P: círculos grandes. Puntos críticos de enlace (BCP): círculos pequeños entre los átomos de P. Puntos críticos de anillo: triángulos centrados en las caras del tetraedro. Punto de caja: cuadrado situado en el centro del tetraedro. Los BCP se encuentran en las líneas arqueadas que unen dos átomos de P. (b) Mapa de la densidad electrónica (DE) de P_4 de una cara del tetraedro mostrando los enlaces arqueados P-P. Contornos a intervalos de 0.05 e-ua^{-3} . Reproducido de Tsirelson *et al.*, [45]. Cortesía del autor.

El hecho de que, tanto los atractores de la ELF como los BCP, se desvíen de la línea P-P (Figuras 15.14c y 15.15a) concuerda con las posiciones de los átomos de O en P_4O_6 estén mucho más alejados de la línea recta P-P de lo que se alejan en las fases de SiO_2 . Consecuentemente, el ángulo P-O-P en P_4O_6 (127°) es mucho menor que los observados en SiO_2 ($145\text{-}160^\circ$) [47]. Recordemos que las estructuras de SiO_2 también derivan de esqueletos elementales de Si en los que los enlaces Si-Si no están curvados.

Las posiciones de los “atractores” de la Figura 15.14c nos invita a pensar que la molécula de P_4O_6 se forma cuando los átomos de O se aproximan a los atractores localizados a mitad de camino entre dos átomos de P (Figuras 15.15a y 15.15 b), justo coincidiendo con los BCP de las moléculas de P_4 (Figura 15.14c). En este punto, es importante traer a colación la conexión de este proceso con la formación de aductos. Cuando un par de enlace (BP) es *capturado* por el átomo de O, la carga electrónica se reorganiza, el átomo de O se convierte en puente entre dos átomos de P, forma dos enlaces dirigidos P-O ($2c$, $2e$) y hace que los otros dos LP de los átomos de O adopten una conformación angular próxima a la tetraédrica, tal como ocurría en la molécula de $(H_3C)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$ (Figura 15.11). Las *cuencas* (*basins*) de los enlaces P-O están representadas en la Figura 15.14d junto con los dos LP fusionados en forma de arco.

15.10.2. Las moléculas isolobulares P_4O_6 , $N_4(CH_2)_6$, $(CH)_4(CH_2)_6$ y P_4O_{10}

El modelo aplicado al par P_4/P_4O_6 se puede ampliar a las moléculas $N_4(CH_2)_6 / (CH)_4(CH_2)_6 / P_4O_{10}$ representadas en las Figuras 15.14e, f y g. Su comparación está justificada en la isolobularidad de P, N y CH por una parte, y en la de O y CH_2 por la otra. Así, el par de electrones de los LP representados en las Figuras 15.14a y 15.14b, son equivalentes a los enlaces C-H del adamantano y, asimismo, a los enlaces P-O terminales en P_4O_{10} . Igualmente, en los óxidos de P, los dos LP de cada átomo puente de O, son equivalentes a los dos enlaces C-H en los grupos CH_2 tanto en la molécula de hexametilentetraamina como en la del adamantano. *Estas tres moléculas $P_4O_6 / N_4(CH_2)_6 / (CH)_4(CH_2)_6$ no sólo son isolobulares sino también isoelectrónicas y forman los esqueletos análogos* representados en la Figura 15.14.

15.11. EL DECISIVO EJEMPLO DE LAS MOLÉCULAS DE LOS SULFUROS DE P: SU EXTENSIÓN A LAS ESTRUCTURAS DE P_4S_3 , $[P_7]^{3-}$ Y A LA MOLÉCULA DE NORTRICICLANO $(CH)_4(CH_2)_3$

La molécula P_4S_3 [48], el polianión de Zintl $[P_7]^{3-}$ en $\alpha\text{-Cs}_3P_7$ [49] y la molécula de nortricciano C_7H_{10} , todos ellos representados en la Figura 15.16 consolidan las ideas anteriores. La molécula de P_4S_3 (Figura 15.16a) y el polianión $[P_7]^{3-}$ (Figura 15.16b) son isoelectrónicas: en $[P_7]^{3-}$, tres átomos de P^- se convierten en $\Psi\text{-S}$, ocupando las mismas posiciones que los átomos de S en P_4S_3 (Figura 15.16a). Por su parte, en el nortricciano $(CH)_4(CH_2)_3$, los enlaces CH terminales equivalen a átomos de N ($HC \equiv N$) mientras que los dos enlaces C-H de los grupos puente $-CH_2-$ equivalen a los 2 LP de los átomos de P convertidos en $\Psi\text{-S}$ en $[P_7]^{3-}$ y en P_4S_3 .

Puesto que los grupos (CH_2) en nortricciano $(CH)_4(CH_2)_3$ son isolobulares con los átomos de O o de S, las tres moléculas representadas en la Figura 15.16 son equivalentes, como lo eran entre si las moléculas de adamantano, hexametilentetraamina y P_4O_{10} , representadas en la Figura 15.14. La estructura cristalina del nortricciano no se ha resuelto hasta ahora. La representada en la Figura 15.16c se ha construido a partir de uno sus derivados sólidos.

Los trabajos de Vegas et al., [20] podrían considerarse como un primer intento de interpretar estas tres moléculas sobre la base de conceptos concertados: AMM [41, 42], el concepto de isolobularidad [39], la teoría de VSEPR [15-18], el carácter isoelectrónico de las moléculas, así como la equivalencia entre LP y BP propuesta por Lewis [50, 51] y por Sidgwick y Powell [19].

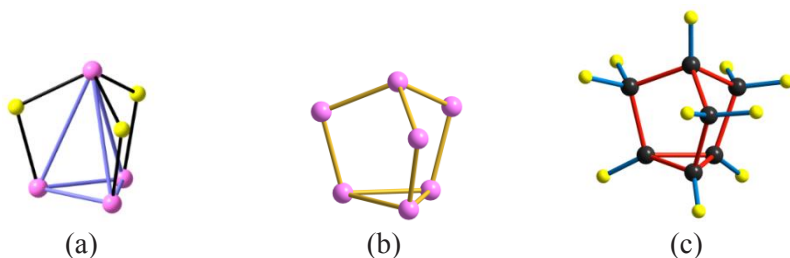


Figura 15.16. (a) Molécula de P_4S_3 . P: púrpura, S: amarillo. (b) Anión $[P_7]^{3-} \equiv \Psi-P_4S_3$ en la fase de Zintl $\alpha-Cs_3P_7$. Los átomos de Ψ -S ocupan la misma posición que los S reales en (a). (c) La molécula de nortriciano, isolobular con $[P_7]^{3-} \equiv \Psi-P_4S_3$ (b) y con P_4S_3 (a). C: negro, H: amarillo.

En este punto debemos recordar que Hyde y Andersson [52] también advirtieron de la equivalencia entre los aniones O^{2-} y los pares libres ligados a átomos metálicos pesados como el Pb en sus óxidos. Así, en la estructura de la fase ortorrómbica (amarilla) de PbO, cuando se representan conjuntamente los aniones y los LP se obtienen capas hcp casi regulares. Los autores sugirieron que cuando PbO se oxida a $\alpha-PbO_2$, los átomos de O añadidos ocuparían las mismas posiciones que los LP en PbO, formando así capas 3^6 que también existen en el ordenamiento hcp distorsionado de átomos de O en $\alpha-PbO_2$, en el que los átomos de Pb centran octaedros O_6 [52].

En las moléculas discutidas en esta sección al igual que en la de hexametildisiloxano y en los óxidos P_4O_x , los átomos de O juegan el mismo papel que los aniones formales O^{2-} en los “llamados” sólidos iónicos- por ejemplo en los aniones $[Si_2O_7]^{6-}$ y $[P_2O_7]^{4-}$ -con los que comenzábamos este capítulo. Esta idea refuerza la conexión entre la química molecular y la del estado sólido al igual que lo hacen el “*formalismo del fragmento*” o la aproximación de la “*celdilla unidad molecular*”.

Los resultados experimentales descritos aquí concuerdan con estas ideas, comenzando por la Extensión del Concepto de Zintl a los oxopolianiones [53]. Algunos de los pensamientos discutidos en el Capítulo 10 sobre los óxidos de los elementos de los Grupos principales también son aplicables a los aniones y moléculas discutidos en este Capítulo.

15.12. LOS SULFUROS DE P: P_4S_3 , P_4S_7 y P_4S_9

Cuando describimos los óxidos derivados de la molécula P_4 (Capítulo 10, Figura 10.8), mencionamos la ausencia de subóxidos, como por ejemplo, P_4O_3 . Los óxidos conocidos obedecen a la fórmula P_4O_x ($x = 6, 7, 8, 9, 10$) y

en ellos, los pares de enlace (BP) son los primeros electrones capturados por los átomos de O (Figura 10.8b). Cuando el número de átomos de O aumenta de 7 hasta 10, éstos van formando paulatinamente aductos con los LP hasta llegar al máximo en P_4O_{10} (Figura 15.14g). La misma idea puede aplicarse a la molécula de tiosulfato $S-SO_3$, en la que la inserción gradual de átomos de O conduce a la secuencia de óxidos O_2S-SO_3 , O_3S-SO_3 y $O_3S-O-SO_3$.

De acuerdo con las ideas recogidas en este texto, si ningún átomo aceptor (oxígeno) se aproximara a un enlace $X-X$, éste debería permanecer inalterado. Esta situación, que no pudo demostrarse en ausencia de subóxidos de P (ver Capítulo 11, Figura 11.2), se manifiesta, sin embargo, en los sulfuros P_4S_3 , P_4S_7 y P_4S_9 representados en la Figura 15.17.

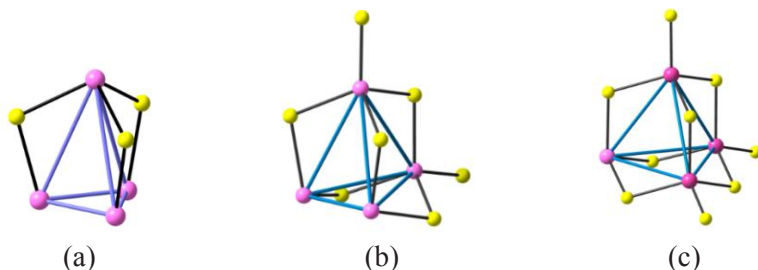


Figura 15.17. Regularización paulatina de una molécula P_4 al aumentar la inserción de átomos de S en las estructuras de P_4S_3 , P_4S_7 y P_4S_9 . (a) En P_4S_3 , la inserción de 3 átomos de S produce el alargamiento (3.20 Å) de tres aristas de la molécula de P_4 . Las otras tres aristas (2.36 Å) quedan inalteradas. (b) En P_4S_7 , la única distancia P-P sin conectar por un átomo de S “puente” permanece como en P_4 (2.36 Å). Las demás se alargan hasta 3.40 Å. (c) En P_4S_9 , la única posición vacía es la de un LP. La molécula de P_4 está ya expandida en todas sus dimensiones.

En P_4S_3 [48], los 3 átomos de S coronan tres aristas laterales del tetraedro y, consecuentemente, cada uno forma dos enlaces P-S expandiendo las distancias $P \cdots P$ hasta 3.20 Å. Por el contrario, las tres aristas de la base conservan las distancias originales del tetraedro P_4 (2.36 Å). En P_4S_7 [54], los átomos de S se distribuyen entre enlaces y pares libres (Figura 15.17b); cinco átomos de S captan los BP de 5 aristas que se expanden hasta 3.40 Å, mientras que solamente una de ellas permanece inalterada (2.36 Å). Los otros dos átomos de S forman aductos con dos LP. Por último, en P_4S_9 [55], la única posición vacía es la de un LP (Figura 15.17c), como en el óxido P_4O_9 (véase Figura 10.8e).

Las tres moléculas representadas en la Figura 15.17 son un buen ejemplo de la modificación gradual de una estructura elemental al aumentar su contenido en S, es decir, el número de átomos aceptores y pone de manifiesto

que la progresiva transformación de redes metálicas que fue discutida en los Capítulos 4 y 6, también ocurre en moléculas.

15.13. DE NUEVO DISCUTIENDO SOBRE LA LINEARIDAD

Al final de este Capítulo hemos querido hacer un comentario global sobre los hechos experimentales y visiones conceptuales que nos han llevado a unificar el papel de los átomos de O puente, no sólo en la molécula de $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ sino también en estructuras de la sílice y de los silicatos. El libro de Liebau [56], titulado “*Structural Chemistry of Silicates*”, en su Tabla 3.3, proporciona ejemplos de compuestos con grupos lineales Si-O-Si y algunos otros que se desvían ligeramente de la linealidad. Recordemos los aniones lineales representados en la Figura 15.9.

15.13.1. Amplitudes de vibración del átomo de O

Liebau observó dos hechos importantes, comunes a todos los compuestos con grupos lineales [56]:

- 1) En general, las amplitudes de vibración de los átomos centrales de O es mayor que la de los O terminales.
- 2) Las amplitudes de vibración son mucho mayores en las direcciones contenidas en el plano perpendicular al vector Si-Si”.

Estos elipsoides térmicos indican claramente que el átomo de O “puente” “prefiere vibrar en ese plano”, originando elipsoides en forma de disco o de “lenteja”.

Para lectores que no estén familiarizados con la determinación de estructuras cristalinas, conviene explicar que en las resoluciones estructurales convencionales, los refinamientos de las estructuras se hacen usando *todos los factores de estructura*. Por ello, los elipsoides térmicos obtenidos no reflejan las verdaderas amplitudes de vibración, sino que están influenciados por la no esfericidad de los electrones de valencia, distribuidos en enlaces y pares libres. Esta falta de esfericidad produce un aumento de las amplitudes térmicas al tiempo que los elipsoides tratan de ajustar su forma y orientación a la distribución de la densidad electrónica. Estos cambios pueden ser importantes en átomos como el O en los que más del 50% de los electrones de valencia están distribuidos en regiones no-esféricas.

Los cristalógrafos saben que unas amplitudes térmicas precisas solo se pueden obtener, o bien a partir de datos de difracción de neutrones o a partir medidas precisas, por difracción de Rayos X, de las reflexiones a ángulos al-

tos ($30^\circ < 2\theta < 50^\circ$; $\sin \theta/\lambda > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$), rango en el cual la contribución de los electrones de valencia es despreciable. Por otra parte, la precisión de los datos de difracción de Rayos X exige que las intensidades hayan sido corregidas por los efectos de absorción, extinción, difracción múltiple y Thermal Diffuse Scattering (TDS).

En el caso del “O puente” en los silicatos, la observación de Liebau [56] sobre la magnitud y forma de los elipsoides, concuerda con la forma de las cuencas (*basins*) obtenidos de los cálculos de la ELF para dichos átomos. La forma lenticular de los elipsoides puede, pues, correlacionarse con los *basins* de la ELF en el plano ecuatorial de la molécula de disiloxano de la Figura 15.12. En ella vemos que el *basin* lenticular tiene que ejercer una influencia decisiva sobre los parámetros térmicos recopilados por Liebau [56] y que pueden resumirse así:

La forma de los elipsoides térmicos del átomo central de O, tal como se obtienen en la determinación estructural, no solo indica la preferencia de los átomos por vibrar en el plano perpendicular al vector Si-Si, sino que también nos dice que la densidad electrónica alrededor del átomo de O adquiere forma de disco, tal como aparece en los basins de la ELF (Figura 15.12). En las determinaciones estructurales convencionales, ambos fenómenos son inseparables.

15.13.2. Los cationes que se coordinan al O central determinan la geometría angular del grupo X-O-X

Las correlaciones anteriores nos llevan a considerar otro fenómeno que no ha sido tenido en cuenta hasta ahora. La evidencia experimental nos dice que en los silicatos con grupos lineales Si-O-Si, el átomo central de O se une solamente a los dos átomos de silicio y *no a ningún otro átomo de la estructura*. Así, en $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (thortveitita) [57], con grupos lineales Si-O-Si (Figura 15.1), el átomo central de O no participa en la esfera de coordinación de los átomos de Sc. A esta familia pertenecen los compuestos $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ y ZnCuP_2O_7 , entre otros.

Comenzaremos comparando las estructuras de $\text{Si}^{[6]}[\text{P}^{[4]}_2\text{O}_7]$ [58] y de $\text{Sc}^{[6]}_2[\text{Si}^{[4]}_2\text{O}_7]$ [57]. Ambas contienen cationes octaédricos $[\text{M}^{\text{x}+}]^{[6]}$ y dianiones $[\text{X}_2\text{O}_7]^{\text{x}-}$. En $\text{Si}^{[6]}[\text{P}^{[4]}_2\text{O}_7]$, el anión $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ es angular ($\theta = 132,3^\circ$) mientras que en $\text{Sc}^{[6]}_2[\text{Si}^{[4]}_2\text{O}_7]$, el anión $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ es lineal ($\theta = 180^\circ$), como vimos en la Figura 15.1. En ambos compuestos, los dianiones satisfacen el EZKC definido en el Capítulo 12. En $\text{Si}[\text{P}_2\text{O}_7]$, la transferencia de $4 e^-$ del $\text{Si} \rightarrow 2\text{P}$, convierte a los átomos de P en moléculas de $\Psi\text{-Cl}_2$, mientras que en el

silicato, la transferencia de $6 e^-$ de los $2 Sc \rightarrow 2 Si$ también convierten a los átomos de Si en $\Psi-Cl_2 [(Si^{3-})_2 \equiv (P^{2-})_2 \equiv Cl_2]$. Las estructuras se completan cuando los átomos de O se acercan a los BP y los LP (Figura 15.1). Sin embargo, el concepto de Zintl por sí solo no puede explicar las conformaciones de ambos dianiones. Hay tres aspectos estructurales que merecen ser discutidos en profundidad:

15.13.2.1. La coordinación de los átomos de Si

En los Capítulos 13 y 14 hemos descrito muchos compuestos con átomos de $Si^{[4]}$ (cuarzo, $Sc_2Si_2O_7$), otros con $Si^{[6]}$ (stishovite, SiP_2O_7) y por último, otros compuestos en los que coexisten ambos CN, como en $Ce_{16}Si^{[6]} [Si^{[4]}_{14}O_6N_{32}]$ [59] y $Si_3[Si_2P_6O_{25}]$ [38]. Hay que recordar que la presencia de $Si^{[6]}$ en SiP_2O_7 , $Ce_{16}Si^{[6]} [Si^{[4]}_{14}O_6N_{32}]$ y $Si_3[Si_2P_6O_{25}]$, todos ellos estables a presión ambiente, *deja sin efecto la explicación que relaciona $Si^{[6]}$ con la aplicación de presión*.

También conviene recordar que OKH [1] atribuyeron la existencia de $Si^{[6]}$ en SiP_2O_7 , a un aumento en la relación anión/catión ($k = 7/3 = 2.33$) respecto al valor ($k = 2$) en el cuarzo SiO_2 . Sin embargo, $Sc_2Si_2O_7$ (thortveitita), con $k = 7/4 = 1.75$ ($k = 2$ en el cuarzo) rompe este argumento al tiempo que añade un nuevo problema sobre las razones que inducen la formación de $Si^{[6]}$ en SiP_2O_7 . El argumento de la relación k , justificaría la existencia de $Si^{[6]}$ en SiP_2O_7 , pero la existencia de $Sc^{[6]}$ en la thortveitita habría que descartarla porque el valor de $k = 1.75$ es menor que en SiO_2 ($k=2$).

Si el valor de k fuera determinante, su valor en $Sc_2Si_2O_7$ ($k=1.75$) nos podía llevar a $Sc^{[4]}$. Sin embargo, los datos estructurales indican que ambos átomos Sc(1) y Sc(2) son $Sc^{[6]}$. Se podría argumentar que los átomos de Sc *prefieren* la coordinación octaédrica, pero los compuestos isoestructurales con la thortveitita, contienen átomos $M = Mg, Mn, Fe, Co, Cu$ y Zn que, en algunos compuestos, adoptan coordinaciones $M^{[4]}$ y $M^{[6]}$ indistintamente. Sin embargo, en los compuestos tipo thortveitita, todos esos átomos son $M^{[6]}$. Así pues, en $Sc_2Si_2O_7$, los átomos de $Sc^{[6]}$ coexisten con los de $Si^{[4]}$ y este hecho sorprendente demuestra que el valor de k *no determina, bajo ningún concepto, la esfera de coordinación*. La existencia de átomos de $Sc^{[4]}$ en Li_3ScN_2 , que será abordada en el Capítulo 17, es un contraejemplo contundente.

15.13.2.2. La conformación de los grupos [T-O-T]

El segundo hecho concierne a la conformación de los dianiones:

- 1) En SiP_2O_7 , el grupo [P-O-P] es angular (Figura 15.1) y el átomo de O puente también forma parte de la esfera de coordinación del átomo de $\text{Si}^{[6]}$.
- 2) Por el contrario, en $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, el grupo [Si-O-Si] es lineal y el átomo central de O no forma parte de la esfera de coordinación octaédrica de $[\text{ScO}_6]$.

15.13.2.3. El carácter anfótero de los átomos de Si

Como vimos en el Capítulo 14, se puede establecer una nueva hipótesis relacionada con el concepto de Zintl: *Si los átomos de Si son dadores, entonces, su coordinación es octaédrica. Por el contrario, si los átomos de Si son aceptores, formarán esqueletos tetraédricos.* Este comportamiento anfótero fue probado en las estructuras de aluminatos y silicatos [53, 60] e implica que el carácter anfótero, aceptado para el aluminio en disolución, puede ampliarse a los sólidos de la siguiente manera:



Estas correlaciones tienen el valor añadido de que conceptos que son de aplicación en solución, también explican fenómenos en el estado sólido.

En este punto, surge la pregunta de: ¿por qué existen grupos [T-O-T] con ambas conformaciones? Desafortunadamente no tenemos una respuesta concluyente, pero podemos asegurar que, en los ejemplos discutidos, la conformación parece estar ligada a la participación de los átomos puente de O en la esfera de coordinación de $\text{Si}^{[6]}$ o $\text{Sc}^{[6]}$.

Así, en $\text{Si}^{[6]}[\text{P}^{[4]}_2\text{O}_7]$, el átomo puente O(1) forma parte del octaedro $[\text{SiO}_6]$ y, en consecuencia, el grupo P-O-P es angular. Por el contrario, en $\text{Sc}^{[6]}_2[\text{Si}^{[4]}_2\text{O}_7]$, el átomo puente O(1) no se coordina a los átomos de Sc y el grupo Si-O-Si es lineal. Estos hechos muestran que el CN = 4 o 6 no depende del radio iónico (r_+) ni tampoco de la proporción k (aniones/cationes). La conformación debe obedecer a razones electrónicas, como explicamos en el Capítulo 14.

La estructura de la petalita $\text{LiAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ [61] que discutiremos en el Capítulo 16 (Figura 16.12), abunda en este argumento: la subred $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$ forma un esqueleto tetra-conectado $[\text{TO}_2]$ (T = Al, Si) en el cual grupos [T-O-T] lineales coexisten con grupos angulares ($\angle \text{O} = 163^\circ$). Lo importante es que todos los átomos de O excepto el O(1) se coordinan a los átomos de Li y es precisamente el átomo de O(1) el que forma los grupos lineales Si-O-Si.

El mineral dimorfo gillespita, $\text{BaFe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ se comporta de igual manera. El cristal es ortorrómbico ($P2_12_12$) a $P > 1.8$ GPa con todos los grupos Si-O-Si en geometría angular [62]. De acuerdo con ello, todos los átomos centrales de O se coordinan a los átomos de Ba. Por el contrario, en la fase estable por debajo de 1.8 GPa, la estructura tetragonal ($P4/ncc$) [62] contiene grupos angulares ($\angle \text{O} = 150^\circ$) junto a grupos Si-O-Si casi lineales ($\angle \text{O} = 178^\circ$). En ella, los O centrales de los grupos lineales no se coordinan ni a los átomos de Fe ni a los de Ba. Lo mismo ocurre en la xonotlita ($\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$) [63] y en $\text{Er}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [64].

La descripción anterior nos dice que los átomos de O de grupos lineales satisfacen sus requerimientos de valencia uniéndose solamente a los dos átomos de Si. En otras palabras, si el átomo central de O captura el par de electrones del enlace Si-Si, puede completar su octete por medio de un enlace de (3c, 2e) como en la Figura 15.10b.

Por el contrario, interacciones adicionales entre el oxígeno puente y otros cationes, como por ejemplo $\text{O} \cdots \text{Ba}$ en $\text{BaFe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, induce a que los LP del O apunten al catión Ba, reordenando la distribución de carga y alterando la geometría del grupo.

Este argumento por sí solo no puede explicar la presencia de grupos angulares en estructuras de SiO_2 donde no existen otros cationes. Aunque, lo mismo cabe decir de las moléculas de éter. En éstas, la forma angular observada en algunos cristales podría deberse a la formación enlaces de H que involucren al átomo central de O. En ausencia de esos enlaces, se favorecería la geometría lineal.

La pregunta que surge ahora es si la *deslocalización* de los electrones de los LP, tal como vimos en la Figura 15.12 (también inferidos a partir de los elipsoides térmicos), dificultaría la coordinación del átomo central de O a otros cationes. Por el contrario, en los grupos angulares, los electrones de los LP estarían bien confinados y dirigidos hacia los cationes adicionales.

Finalmente, especies como $[\text{I}^+]$ nos llevan a especular sobre la posibilidad de transferir tales moléculas a estructuras de sólidos en los cuales grupos como Si-O-Si, Si- CH_2 -Si or Si- BH_3 -Si pudieran coexistir en los sólidos extensos. La sustitución de un O puente en $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ (Figura 15.1) que es, de hecho, un fragmento de la tridydimita (SiO_2), así como la inserción de centros ácidos en la saponita [40] ejemplifican esta idea.

RESUMEN

Después de la descripción de los aluminatos y silicatos en los Capítulos 12-14, en este Capítulo, vamos a poner de nuevo sobre la mesa el problema de la geometría lineal o angular de los grupos $X-O-X$ en sólidos extensos y que también ocurre en moléculas aisladas, como los éteres. Así, esta estrecha relación entre fragmentos de sólidos y moléculas aisladas, es decir, la existencia de especies angulares y lineales, se examina críticamente sobre la base de conceptos que están normalmente restringidos a estructuras moleculares. La teoría de Gillespie, conocida como VSEPR, el concepto de isolobularidad de Hoffmann, el concepto de aducto, el concepto de hipervalencia de Musher, aplicado tanto a moléculas $[(H_3C)_3-Si-O-Si-(CH_3)_3]$ como al carbocatión $[(H_3C)_3-Si-CH_3-Si-(CH_3)_3]^+$ o a los polianiones de Zintl, son discutidos junto a los resultados de cálculos teóricos de la ELF y resultados experimentales; estos últimos concernientes a las amplitudes de vibración de los átomos de O puente en silicatos, obtenidas por técnicas de DRX, apuntan a la posibilidad de que la geometría angular de los grupos $X-O-X$ esté ligada al hecho de que los átomos de O puente en grupos Si-O-Si se coordine a otros cationes presentes en la estructura. El fenómeno también ocurre en moléculas de éteres, como $H_3C-O-CH_3$, aunque en estas últimas, la coordinación adicional ocurriría por enlaces de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] O'Keeffe M. and Hyde B.G. (1981) The role of Non-bonded interactions in Crystals, Vol. I, Chapter 10 in *Structure and Bonding in Crystals*, M. O'Keeffe and A. Navrotsky Eds, Academic Press: London.
- [2] Musher J. I. (1969) The Chemistry of Hypervalent Molecules. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 54-68. <https://doi.org/10.1002/anie.196900541>
- [3] Papoian G.A. and Hoffmann R. (2000) Hypervalent Bonding in One, Two, and Three Dimensions: Extending the Zintl-Klemm Concept to Nonclassical Electron-Rich Networks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2408-2448. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20000717\)39:14<2408::AID-ANIE2408>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000717)39:14<2408::AID-ANIE2408>3.0.CO;2-U)
- [4] Ferguson M.J., Hushagen R. W. and Mar A. (1997) Crystal structures of La_3ZrSb_5 , La_3HfSb_5 , and $LaCrSb_5$. Structural relationships in ternary rare-earth antimonides. *J. Alloys Comp.* **249**, 191-198. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02630-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02630-8)

- [5] Müller W. (1977) Darstellung und Struktur der Phase Li_2Sb . *Z. Naturforsch. B* **32**, 357-359. <https://doi.org/10.1515/znb-1977-0326>
- [6] Eisenmann B., Jordan H. and Schäffer H. (1985) Ba_2Sb_3 , eine neue Zintlphase mit Sb_6 -Ketten/ On Ba_2Sb_3 , a New Zintl Phase with Sb_6 -Chains. *Z. Naturforsch.* **40**, 1603-1606. <https://doi.org/10.1515/znb-1985-1202>
- [7] Hönle W. and von Schnering H.G. (1981) Bis(tetraphenylphosphonium) Hexadecaphosphide, a Salt Containing the Novel Polycyclic Anion P_{16}^{2-} . *Z. Kristallogr.* **155**, 307-310. <https://doi.org/10.1002/anie.198105941>
- [8] Schmidt T., Kliche G. and Lutz, H.D. (1987) Structure refinement of skutterudite-type cobalt triantimonide CoSb_3 . *Acta Cryst. C* **43**, 1678-1679. <https://doi.org/10.1107/S0108270187090590>
- [9] Deller K. and Eisenmann B. (1976) Zur Kenntniss von $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ und $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$. *Z. Naturforsch. B* **31**, 29-34. <https://doi.org/10.1515/znb-1976-0105>
- [10] Cordier G., Schäfer H. and Stelter M. (1984) Darstellung und Struktur der Verbindung $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$. *Z. anorg. allg. Chem.* **519**, 183-188. <https://doi.org/10.1002/zaac.19845191219>
- [11] Kauzlarich, S. M., Thomas, M. M., Odink, D. A. and Olmstead, M. M. (1991) Calcium gallium arsenide, $\text{Ca}_{14}\text{GaAs}_{11}$: A new compound containing discrete GaAs_4 tetrahedra and a hypervalent As_3 polyatomic unit. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7205-7208. <https://doi.org/10.1021/ja00019a017>
- [12] Gallup R.F., Fong C.Y. and Kauzlarich S.M. (1992) Bonding properties of calcium gallium arsenide, $\text{Ca}_{14}\text{GaAs}_{11}$: a compound containing discrete GaAs_4 tetrahedra and a hypervalent As_3 polyatomic unit. *Inorg. Chem.* **31**, 115-118. <https://doi.org/10.1021/ic00027a022>
- [13] Albright, T., Burdett, J. and Whangbo, M-H (1985). *Orbitals interactions in Chemistry*. Chap. 12, Wiley: New York.
- [14] Sologub O., Vybornov M., Rogl, P., Hiebl, K., Cordier, G. and Woll, P. (1996) Crystal structure and magnetism of ternary compounds $\text{RE}_6\text{MSb}_{15}$, RE= La, Ce and M = Mn, Cu, Zn. *J. Solid State Chem.* **122**, 262-272. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0112>
- [15] Gillespie R.J. and Nyholm R.S. (1957) Inorganic Stereochemistry. *Q. Rev. Chem.Soc.*, **11**, 339-380. <https://doi.org/10.1039/qr9571100339>

- [16] Gillespie R.J. (1963) The valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) theory of directed valency. *J. Chem. Educ.* **40**, 295. <https://doi.org/10.1021/ed040p295>
- [17] Gillespie R.J. (1972) *Molecular Geometry*. Van Nostrand-Reinhold: London.
- [18] Gillespie R.J. (1991) *The VSEPR model of molecular geometry*. Allyn and Bacon: Boston.
- [19] Sidgwick N.V. and Powell H.M. (1940, October). Bakerian lecture. Stereochemical types and valency groups. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **176**, 153-180. <https://doi.org/10.1098/rspa.1940.0084>
- [20] Vegas A., Notario R., Chamorro E., Pérez P. and Liebman J.F. (2013) Isoelectronic and isolobal O, CH₂, CH₃⁺ and BH₃ as electron pairs; similarities between molecular and solid-state chemistry. *Acta Cryst. B* **69**, 163-175. <https://doi.org/10.1107/S2052519213001048>
- [21] Klevan L. and Munson B. (1974) Gaseous ionic reactions in tetramethylsilane. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **13**, 261-268. [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(74\)80030-6](https://doi.org/10.1016/0020-7381(74)80030-6)
- [22] Wojtyniak A.C.M., Li X.P. and Stone J.A. (1987) The formation of (CH₃)₇Si₂⁺ in (CH₃)₄Si/CH₄ mixtures and CH₃⁻ exchange reactions between (CH₃)₄Si, (CH₃)₄Ge, and (CH₃)₄Sn studied by high pressure mass spectrometry. *Can. J. Chem.*, **65**, 2849-2854. <https://doi.org/10.1139/v87-473>
- [23] Stone A.J. (1997) Gas-phase association reactions of trimethylsilylium ((CH₃)₃Si⁺) with organic bases. *Mass Spectrom. Rev.*, **16**, 25-49. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2787\(1997\)16:1<25::AID-MAS2>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2787(1997)16:1<25::AID-MAS2>3.0.CO;2-C)
- [24] Dávalos J.Z., Herrero R., Abboud J-L.M., Mó O. and Yáñez M. (2007) How Can a Carbon Atom Be Covalently Bound to Five Ligands? The Case of Si₂(CH₃)₇⁺. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 381-385. <https://doi.org/10.1002/anie.200601164>
- [25] Jemmis E.D., Chandrasekhar J. and Schleyer P.v.R. (1979) The unusual structures, energies, and bonding of lithium-substituted allenes, propynes, and cyclopropenes. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 527-533. <https://doi.org/10.1021/ja00497a004>

- [26] Fernández I., Uggerud E. and Frenking G. (2007) Stable Pentacoordinate Carbocations: Structure and Bonding. *Chem. Eur. J.* **13**, 8620-8626. <https://doi.org/10.1002/chem.200700744>
- [27] Schön J.C. (1995) Does the Death Knell Toll for the Metallic Bond? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1081-1083. <https://doi.org/10.1002/anie.199510811>
- [28] Allen L.C. and Burdett J.K. (1995) "The metallic bond – dead or alive? A comment. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2003-2003. <https://doi.org/10.1002/anie.199520031>
- [29] Hoffmann R., Shaik S. and Hiberty P.C. (2003) A Conversation on VB vs MO Theory: A Never-Ending Rivalry? *Acc. Chem. Res.* **36**, 750-756. <https://doi.org/10.1021/ar030162a>
- [30] Messmer R.P., McCarroll B. and Singal, C.M. (1972) Molecular Orbital Approach to Chemisorption. IV. LCAO Band Structures and the Molecular Unit Cell. *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 891-897. <https://doi.org/10.1116/1.1317812>
- [31] Messmer R.P. and Watkins G.D. (1973) In *Radiation Damage and Defects in Semiconductors. Conf. Ser. No. 16*, London: Institute of Physics.
- [32] Zunger A. (1974) A molecular calculation of electronic properties of layered crystals. II. Periodic small cluster calculation for graphite and boron nitride. *J. Phys. C* **7**, 96-106. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/1/017>
- [33] Zunger A. (1975) Small Periodic cluster calculations on perfect and defect solids. *Annal. Soc. Sci. Bruxelles, Series I*, **89**, 231-251.
- [34] Zunger A. (1981) A pseudopotential viewpoint of the electronic and structural properties of crystals, Chapter 5 in *Structure and Bonding in Crystals* Vol. I, M. O'Keefe and A. Navrotsky Eds, Academic Press: London.
- [35] Burdett J.K. and Lin J.H. (1982) The electronic factors linking the structures of graphite, arsenic and selenium. *Acta Cryst. B* **38**, 408-415. <https://doi.org/10.1107/S0567740882003070>
- [36] Leclaire A., Lamire M and Raveau B. (1988) $\text{Mo}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$, a Mo^{III} phosphosilicate closely related to $\text{V}_3\text{P}_5\text{SiO}_{19}$: oxygen non-stoichiometry in silicophosphates. *Acta Cryst. C* **44**, 1181-1184. <https://doi.org/10.1107/S0108270188003580>

- [37] Hanawa M., Kobayashi T. and Imoto H. (2000) Silicophosphates of Rhodium and Indium. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 216-222. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)15213749\(200001\)626:1<216::AIDZAAC216>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)15213749(200001)626:1<216::AIDZAAC216>3.0.CO;2-O)
- [38] Mayer H. (1974) Die Kristallstruktur von $\text{Si}_5\text{O}[\text{PO}_4]_6$. *Monatsh. Chem.* **105**, 46-54. <https://doi.org/10.1007/BF00911286>
- [39] Hoffmann R. (1982) Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed.* **21**, 711-724. <https://doi.org/10.1002/anie.198207113>
- [40] Xue S. and Pinnavaia T. J. (2010). Methylene-functionalized saponite: A new type of organoclay with CH_2 groups substituting for bridging oxygen centers in the tetrahedral sheet. *Appl. Clay Sci.* **48**, 60-66. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.006>
- [41] Vegas A., Santamaría-Pérez D., Marqués M., Flórez M., García-Baonza V. and Recio J.M. (2006) *Acta Cryst. Section B Structural Science* **62**, 220-227. <https://doi.org/10.1107/S0108768105039303>
- [42] Marqués M., Flórez M., Recio J.M., Santamaría-Pérez D., Vegas A. and García-Baonza V. (2006) *J. Phys. Chem. B* **110**, 18609-18618. <https://doi.org/10.1021/jp063883a>
- [43] Gillespie R.J. and Popelier L.A. (2001). *Chemical Bonding and Molecular Geometry. From Lewis to Electron Densities*. Oxford University Press: New York.
- [44] Laskin J., Byrd M. and Futrell J. (2000) Internal energy distributions resulting from sustained off-resonance excitation in FTMS. I. Fragmentation of the bromobenzene radical cation. *Int. J. Mass Spectrom.* **195/196**, 285-302. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(99\)00185-2](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(99)00185-2)
- [45] Tsirelson V.G., Tarasova N.P., Bobrov M.F. and Smetannikov Yu. V. (2006) Quantitative analysis of bonding in P_4 clusters. *Heteroatom Chem.*, **17**, 572-578. <https://doi.org/10.1002/hc.20279>
- [46] Jones R.O. and Hohl D. (1990) Structure of phosphorus clusters using simulated annealing - P_2 to P_8 . *J. Chem. Phys.* **92**, 6710-6721. <https://doi.org/10.1063/1.458306>
- [47] Dollase W.A. (1965) Reinvestigation of the structure of low cristobalite. *Z. Kristallogr.* **121**, 369-377. <https://doi.org/10.1524/zkri.1965.121.5.369>

- [48] Leung Y.C. and Waser J. (1957) The crystal structure of P_4S_3 . *Acta Cryst.* **10**, 574-581. <https://doi.org/10.1107/S0365110X57002042>
- [49] Meyer T., Hoenle W. and von Schnering H.G. (1987) Zur Chemie und Strukturchemie von Phosphiden und Polyphosphiden. 44. Tricäsiumheptaphosphid Cs_3P_7 : Darstellung, Struktur und Eigenschaften. *Z. anorg. allg. Chem.* **552**, 69-80. <https://doi.org/10.1002/zaac.19875520907>
- [50] Lewis G.N. (1923) Introductory address: Valence and the electron. *Trans. Faraday Soc.* **19**, 452-458. <https://doi.org/10.1039/tf9231900452>
- [51] Lewis G.N. (1938) Acids and Bases. *J. Franklin Inst.* **226**, 293-313. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(38\)91691-6](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(38)91691-6)
- [52] Hyde B.G. and Andersson S. (1990) *Inorganic Crystal Structures*, Chapter 10, pag. 260, John Wiley: New York.
- [53] Santamaría-Pérez D. and Vegas A. (2003) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. I. The structures of ternary aluminates. *Acta Cryst. B Structural Science* **59**, 305-323. <https://doi.org/10.1107/S0108768103005615>
- [54] Vos A. and Wiebenga E. H. (1955) The crystal structures of $P4S10$ and $P4S7$. *Acta Cryst.* **8**, 217-223. <https://doi.org/10.1107/S0365110X5500073X>
- [55] Hilmer W. (1969) Die Struktur eines Phosphor(III,V)-Sulfids der ungefähren Zusammensetzung P_4S_9 . *Acta Cryst.* **25**, 1229-1231. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003864>
- [56] Liebau F. (1985) *Structural Chemistry of Silicates*. Springer: Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-50076-3>
- [57] Cruickshank D.W.J., Lynton, H. and Barclay G.A. (1962). A reinvestigation of the crystal structure of thortveitite $Sc_2Si_2O_7$. *Acta Cryst.* **15**, 491-498. <https://doi.org/10.1107/S0365110X62001206>
- [58] Hesse K.-F. (1979) Refinement of the Crystal Structure of Silicon Diphosphate SiP_2O_7 , IV - A phase with six-Coordinated Silicon. *Acta Cryst. B* **35**, 724-725. <https://doi.org/10.1107/S0567740879004544>
- [59] Köllisch K. and Schnick W. (1999) $Ce_{16}Si_{15}O_6N_{32}$. An Oxonitridosilicate with Silicon octahedrally coordinated by nitrogen. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 357-360. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990201\)38:3<357::AIDANIE357>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990201)38:3<357::AIDANIE357>3.0.CO;2-D)

- [60] Santamaría-Pérez D., Vegas A. and Liebau F. (2005) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. II. The structures of silicates. *Struct. Bond.* **118**, 121-177. <https://doi.org/10.1007/b137470>
- [61] Liebau F. (1961) Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $A_m(Si_2O_5)_n$. III. Zur Kristallstruktur von Petalit, $LiAlSi_4O_{10}$. *Acta Cryst.* **14**, 399-406. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61001327>
- [62] Hazen R.M. and Finger L.W. (1983) High-pressure and high-temperature crystallographic study of the gillespite I-II phase transition. *Amer. Miner.* **68**, 595-603.
- [63] Hejny C. and Armbruster T. (2001) Polytypism in xonotlite $Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$. *Z. Kristallogr.* **216**, 396-408. <https://doi.org/10.1524/zkri.216.7.396.20363>
- [64] Smolin Y.I. and Shepelev Y.F. (1968) Structure determination of erbium pyrosilicate. *Inorg. Mater.* **4**, 992-995.

16

CAPÍTULO 16. **¿Por qué cada átomo ocupa una posición precisa en su estructura?** **Generalización del Concepto de Zintl-Klemm**

16.1. INTRODUCCIÓN

Hemos visto que el mayor desafío al que se enfrenta la Química del Estado Sólido continúa siendo el encontrar los principios que gobiernan las estructuras cristalinas. El avance de los métodos computacionales han logrado predecir algunas propiedades (mecánicas, eléctricas, etc.) de los cristales y en el Capítulo 1 discutimos sus limitaciones de dicha predicción.

Hay que insistir, sin embargo, en que si bien existe un cierto grado de predicción, basada en la experiencia previa, esto no conlleva la comprensión de las estructuras de los sólidos. Resulta pertinente, pues, traer a colación el pensamiento del matemático René Thom [1] para aplicarlo a nuestra disciplina y afirmar con él que “*Predecir no es explicar*”. Aún en el caso de que las estructuras pudieran predecirse por la mucha experiencia acumulada, nuestro deseo por comprender los Principios que las hacen posible, seguiría insatisfecho.

En nuestra opinión, una de las causas del lento avance en la comprensión de tales Principios, se debe al uso generalizado de los llamados poliedros aniónicos centrados por cationes, modelo que se ha convertido en una *fijación* casi exclusiva en la descripción de las estructuras. Este modelo conlleva la visión de los cationes como *entidades aisladas*¹. Como ya hemos descrito en otros capítulos, ideas alternativas de distintos autores [2-10] han proporcionado nuevas maneras de observar las estructuras, situando el análisis estructural en una nueva vía al unir conceptos aparentemente inconexos.

La primera conclusión que podemos extraer de los trabajos mencionados es que “*Las estructuras parecen estar gobernadas por los esqueletos catiónicos*”. Los trabajos dedicados a aluminatos y silicatos [11, 12] han validado esta conclusión al racionalizar centenares de estructuras de esos compuestos, mediante la aplicación del *viejo concepto de Zintl* a los esqueletos catiónicos de estas dos grandes familias de óxidos. Esos trabajos demuestran que, en esos óxidos, los cationes se comportan como auténticas fases de Zintl y que sus esqueletos de Al y/o Si actúan como auténticos polianiones de Zintl, con los átomos de O situados junto a los enlaces T-T y a los pares libres.

En el Capítulo 5, vimos cómo el ZKC había sido considerado como uno de los conceptos simples más poderosos de la química del estado sólido [13]. El

¹ Con el término entidades aisladas queremos resaltar la falta de interacciones entre cationes.

concepto, concebido para explicar las estructuras de las fases de Zintl, se aplicó después a compuestos de metales de transición. Actualmente se admite que, en algunos de ellos, los metales de transición actúan como dadores [14] mientras que en otros, los mismos metales forman parte de polianiones de Zintl [15] junto a otros elementos del Bloque *p*.

16.2. UNA NUEVA EXTENSIÓN DEL CONCEPTO DE ZINTL-KLEMM. LOS ESQUELETOS BINARIOS RECURRENTE FORMADOS POR LOS CATIONES EN LOS ÓXIDOS.

Teniendo en cuenta los dos hechos mencionados:

- 1) La influencia decisiva de los esqueletos catiónicos en las estructuras de los óxidos.
- 2) Los resultados positivos de la aplicación del ZKC en la interpretación de las estructuras de aluminatos y silicatos.

En este capítulo, trataremos de probar que el ZKC es susceptible de ser aplicado a otros compuestos y que podría ser la clave para comprender las estructuras. En otras palabras, el ZKC podría ser más universal de lo esperado. Su nueva extensión podría dar frutos si aceptamos una premisa adicional: *En cualquier cristal, la transferencia de electrones pueda ocurrir también entre cationes, incluso si estos son de la misma especie* [16].

16.3. LA FORMACIÓN DE ALEACIONES SENCILLAS. LOS ESQUELETOS DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO 14. LOS ESQUELETOS RECURRENTE (ER)

El análisis estructural de cientos de compuestos [16], llevó a la conclusión de que la mayoría de los esqueletos catiónicos estaban restringidos a un reducido número de tipos estructurales. Estas solitas estructuras, denominadas “*esqueletos recurrentes*” [ER] o “*esqueletos preferidos*” [EP], se encuentran tanto en aleaciones - binarias o ternarias- como en las subestructuras catiónicas de óxidos ternarios y cuaternarios. Esta observación puso de manifiesto dos hechos relevantes:

- 1) En los óxidos analizados, incluso en óxidos cuaternarios como $A_aB_bC_cO_x$, dos de los cationes constituyentes formaban [ER] isoestructurales con aleaciones binarias conocidas.
- 2) En otros casos, los [ER] de elementos del *Bloque p*, mostraban una especial preferencia por las estructuras de los tetreles.

Sin embargo, el hecho más inesperado fue que, tanto las subredes catiónicas de óxidos de fórmula general $A_aB_bC_cO_x$ como de las aleaciones de fórmula $A_aB_bC_c$

satisfacen el EZKC. Este hecho ocurre no sólo cuando las subestructuras $A_a B_b C_c$ coinciden en la aleación y en el óxido – caso de las ya mencionadas *aleaciones reales rellenas de oxígeno* – sino también cuando ambas estructuras difieren, o se trata de aleaciones inusuales. Entre los primeros podemos citar Ca_2Si , Na_2S , K_2S y Mn_2Ge y sus respectivos óxidos Ca_2SiO_4 , $\text{I-Na}_2\text{SO}_4$, $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$ y Mn_2GeO_4 . Entre los segundos están las aleaciones Co_2Si , Ni_2In , LiMgP , etc.

Los compuestos que vamos a analizar están recogidos en la Tabla 16.1. Cada compuesto (columna 1) puede descomponerse en la suma de dos componentes: el primero es un átomo dador **D** que actúa como inductor de la estructura del segundo componente que es un compuesto binario al que llamaremos *esqueleto constituyente EC* (columna 3). Estos esqueletos binarios corresponden a los esqueletos que hemos denominado anteriormente como *esqueletos recurrentes* [**EC** \equiv **ER**] y están formulados como pseudo-átomos en la columna 4. Su tipo estructural está indicado en la columna 5. Dicho en otras palabras: *en un compuesto dado, una de las especies atómicas (D) provoca la estabilización de un esqueleto binario recurrente [ER] que satisface el ZKC.*

Tabla 16.1. Lista de compuestos que contienen esqueletos recurrentes (**ER**) cuya estructura obedece el CZK, si admitimos el carácter dador de los átomos denominadas como **D** en la columna 3.

Compuesto	Tipo de estructura	D + [ER]	[EC] [ER] Esqueleto constituyente o recurrente	Tipo de estructura de [ER]
Ni_2In	Ni_2In	Ni + NiAs	Ni Ψ -Sb	NiAs
Mn_2Ge	Ni_2In	Mn + MnGe	Mn Ψ -Se	NiAs
Co_2Si	Co_2Si (cotunnita)	Co + CoSi	Co Ψ -P	MnP
Na_2S	Anti-cotunnita Anti-PbCl ₂	Na + NaS	MgS (distorsionado)	NiAs
Na_2S	Ni_2In	Na + MgS Na + NaCl	MgS NaCl	NiAs NaCl (5-5)
LiAlSi	CaF_2 Fase de Heusler	Li + AlSi	(Ψ -Si)Si	Si, Mg ₂ Si, Be ₂ Si
NaAlSi	Anti-PbClF	Na + AlSi	III-V (Ψ -Al)P	PbO, BiIn, Al, Na
LiMgP	CaF_2 Fase de Heusler			BeS, MgS
LiCdP	CaF_2 Fase de Heusler			CdS, LiCl
LiAlSiO ₄ (eucryptita)	AlPO_4 -berlinita (rellena)	Li + AlSi	IV-IV (Ψ -Si)	ZnTe, HgS (cinabrio)
Petalite LiAlSi ₄ O ₁₀		Li + AlSi LiAl + Si	IV-IV (Ψ -Si) Ψ -P	Ψ -P negro

16.4. LA ESTRUCTURA Ni_2In REVISADA. LA COEXISTENCIA DE MÚLTIPLES ESTRUCTURAS

La primera estructura que analizaremos será la aleación recurrente Ni_2In (tipo B8b). Su estructura hexagonal ($P6_3/mmc$) está proyectada en el plano (110) en la Figura 16.1. Contiene dos familias de átomos de Ni: Ni(1) en $(2a)$ $(0, 0, 0)$ (esferas verdes) y Ni(2) en $(2d)$ $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$ (esferas ocre). Los átomos de In ocupan las posiciones $(2c)$ $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$ (esferas grises). Compuestos isoestructurales, a los que haremos mención en este texto, son Na_2S ($P6_3/mmc$), $\theta-Ni_2Si$, Mn_2Ge , etc. Otros tipos estructurales pueden derivarse del tipo Ni_2In , siguiendo las relaciones grupo-subgrupo [17].

16.4.1. Descripción clásica

Ni_2In se suele describir como cadenas de prismas trigonales de Ni_6 (esferas verdes y ocre) centrados por átomos de In (gris). Los prismas Ni_6 están dibujados con líneas rojas en la Figura 16.1.

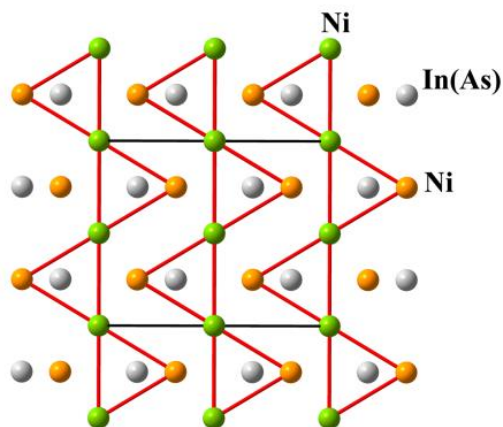


Figura 16.1. Estructura de Ni_2In proyectada en el plano (110). Los átomos de Ni(1) (verdes) y de Ni(2) (ocre), se conectan por líneas formando las cadenas de prismas trigonales Ni_6In . In: esferas grises. Reproducida de Vegas y García-Baonza [16]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Este patrón se considera comparable a la estructura cotunnita ($PbCl_2$) (Figuras 4.4 y 16.6). La relación no es sólo geométrica sino que ambas estructuras están relacionadas por la doble transición *fluorita* \rightarrow *cotunnita* \rightarrow Ni_2In

observada experimentalmente a alta presión en compuestos, como BaCl_2 [18] o Na_2S [19].

Ni_2Si también sufre la transición cotunnita $\rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ (transición $\delta \rightarrow \theta$) a $T > 1100 \text{ K}$ [20] (Capítulos 4 y 6).

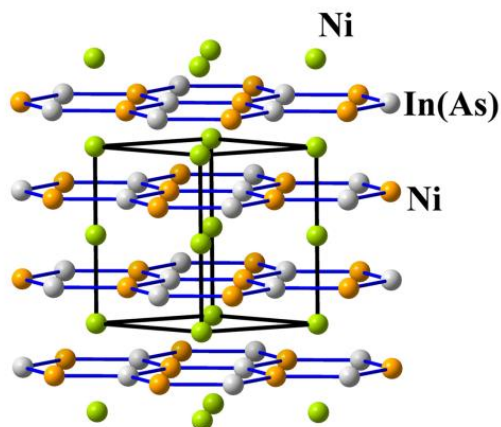


Figura 16.2. Descripción alternativa de la estructura Ni_2In como una superestructura a lo largo del eje c de la estructura tipo AlB_2 (ver Figura 8.11b) en la que capas 3^6 de $\text{Ni}(1)$ (esferas verdes) alternan con capas 6^3 tipo grafeno de composición $[\text{Ni}(2)\text{In}]$ (esferas grises y ocre). La alternancia de estos átomos. Reproducida de Vegas y García-Baonza [16]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

16.4.2. Descripción basada en estructuras de elementos del Bloque p

La estructura Ni_2In también se ha descrito como una superestructura del tipo AlB_2 representada en la Figura 16.2. En ella, redes planas 3^6 de $\text{Ni}(1)$ (esferas verdes) alternan con redes planas 6^3 (tipo grafeno) de composición $[\text{Ni}(2)\text{In}]$ (esferas ocre y grises).

Esta interpretación en términos de capas hexagonales fue relacionada con la estructura tipo AlB_2 [21] y cae dentro de la Generalización del ZKC, es decir, dos átomos de cualquier estructura tratarían de formar una red tetra-conectada de tetréles (Si , diamante, SrAl_2 , etc.) [16]. En este caso, sin embargo, el par $[\text{Ni}(2)\text{In}]$ forma la equivalente aromática en forma de capas de grafeno, inducida por los electrones transferidos por los átomos de $\text{Ni}(1)$, como se muestra en la Figura 16.2.

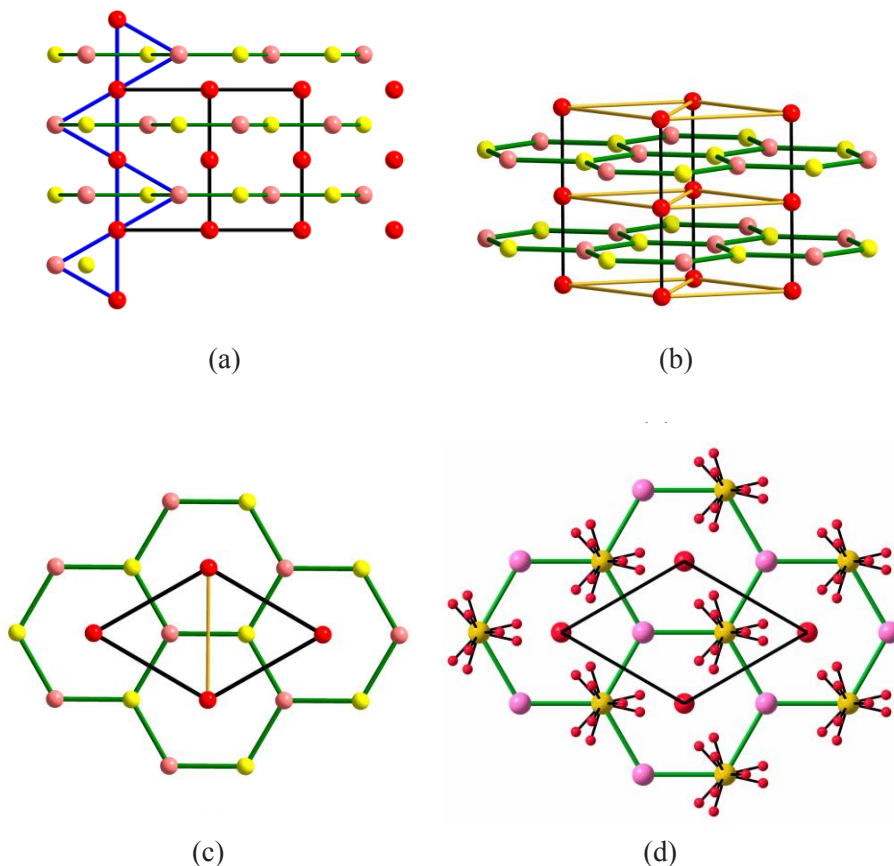


Figura 16.3. (a) Estructura tipo Ni_2In de Na_2S proyectada en el plano (110). En la parte izquierda se ha mantenido una cadena de prismas Na_6S como recuerdo de la descripción clásica (Figura 16.1). Los átomos de las capas tipo grafeno están unidos por líneas verdes. La misma estructura está representada en perspectiva en (b). (c) La misma estructura de Na_2S proyectada sobre el plano ab . Los átomos de $\text{Na}(2)$ (esferas rosas) junto a los átomos de S (amarillo), forman las capas 6^3 tipo grafeno. Los átomos de $\text{Na}(1)$ (dadores) están representados como esferas rojas en (0, 0, 0). (d) La estructura de la fase I- Na_2SO_4 ($P6_3/mmc$) proyectada sobre el plano ab . Los átomos de $\text{Na}(1)$ (rojo) también actuarían como dadores para formar las capas tipo grafeno $[\text{Na}(2)(\text{SO}_4)]$. Los grupos sulfato átomos de O (rojo) muestran el desorden rotacional discutido en el texto.

En la descripción del par de compuestos Na_2S y Na_2SO_4 , utilizaremos la fase alta presión de Na_2S y de su óxido I- Na_2SO_4 cuyas estructuras están representadas en la Figura 16.3. La estructura tipo Ni_2In de Na_2S es estable a

$P > 16$ GPa, tras sufrir la doble transición fluorita \rightarrow cotunnita \rightarrow Ni_2In [19]. Dos vistas de su estructura están representadas en las Figuras 16.3a y 16.3b. La estructura puede interpretarse por la transferencia de un e^- del átomo de Na(1) (esferas rojas en la Figura 16.3b) a los átomos de Na(2) (esferas rosas). Estos últimos quedarían convertidos en Ψ -Mg que, junto a los átomos de S, formarían un esqueleto (II-VI) equivalente a un IV-IV. Esta estructura está proyectada sobre el plano ab en la Figura 16.3c. Este hecho llevó a especular con la posible *aromaticidad* del esqueleto tipo grafeno (II-VI) de composición $[\text{Na}(2)\text{S}]^{1-} \equiv \Psi\text{-MgS}$ [16].

Como vimos en el Capítulo 7 (Figura 7.5), la fase I- Na_2SO_4 se obtiene a alta temperatura y cristaliza en el mismo grupo espacial que Na_2S ($P6_3/mmc$). Se caracteriza porque los átomos de O muestran desorden posicional tal como se muestra en la Figura 16.3d. Se podría especular con la posibilidad de que la aromaticidad de parte de los electrones de enlace de las capas $[\text{Na}(2)\text{S}]^{1-} \equiv \Psi\text{-MgS}$ provocara el desorden de los grupos SO_4 . Los átomos de O rotarían en busca de un par de electrones que no alcanzarían a capturar en ausencia de enlaces dirigidos. Es importante señalar que ese desorden no se observa en las fases ortorrómbicas III- y II- Na_2SO_4 (ambas también HT) cuyas subredes hexagonales $[\text{Na}(2)\text{S}]^{1-}$ son irregulares e incompatibles con la aromaticidad y, por tanto, con el desorden rotacional (véase Figura 7.5).

16.4.3. Descripción basada en estructuras compactas

La aplicación del ZKC permite una tercera visión de la estructura que está dibujada en la Figura 16.4a. Si admitimos que los átomos de Ni(2) (ocres) transfieren $2 e^-$ a los átomos de In (grises), el compuesto podría reformularse como $\text{Ni}^{2+}[\text{NiIn}]^{2-}$.

Puesto que $\text{In}^{2-} \equiv \Psi\text{-Sb}$ y dado que el compuesto NiSb es tipo NiAs, la aleación Ni_2In contiene implícitamente una estructura del tipo NiAs, formada por el par $[\text{Ni}(1)\text{In}]$. En este caso, los papeles de los átomos de Ni se intercambian con los átomos de Ni(2) que ahora, actúan como dadores. En la representación de la Figura 16.4a, hemos mantenido una cadena clásica de prismas trigonales (dibujados con líneas naranja), pero al mismo tiempo, los átomos de In^{2-} ($\Psi\text{-Sb}$) (esferas grises) se han unido con líneas azules. Este dibujo revela la existencia de un empaquetamiento hcp de átomos de In ($\Psi\text{-Sb}$), con todos los octaedros ocupados por los átomos de Ni(1) (esferas verdes). Ese ordenamiento es similar a la estructura real NiSb (tipo NiAs) representada en la Figura 16.4b.

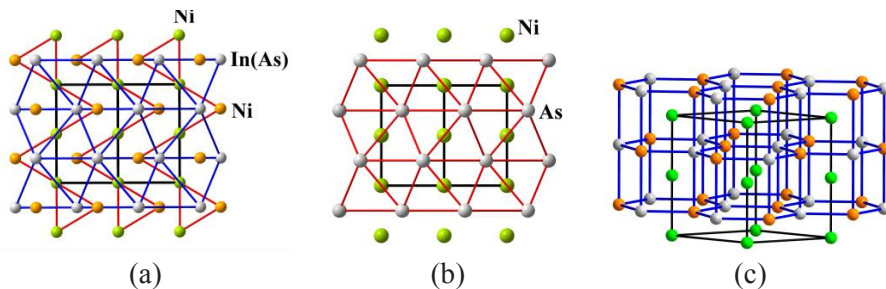


Figura 16.4. (a) Estructura de Ni_2In ($P6_3/mmc$) proyectada en el plano (110). El dibujo contiene las dos imágenes de la estructura: Los prismas trigonales (Ni_6In) marcadas con líneas naranja y la estructura tipo NiAs formada por un ordenamiento *hcp* de átomos de In (esferas grises), conectados por líneas azules. Los átomos de $\text{Ni}(1)$ (esferas verdes) centran todos los octaedros y los átomos de $\text{Ni}(2)$ (esferas ocre) centran bipirámides trigonales. (b) La estructura hexagonal real de NiAs proyectada sobre el plano (110). Es isoestructural con NiSb e idéntica a la contenida en Ni_2In . (c) La tercera imagen de la estructura de Ni_2In muestra el esqueleto “5-5” formado por el par $[\text{Ni}(2)\text{In}]$, donde cada átomo se conecta a 5 átomos de la otra especie formando bipirámides trigonales NiAs_5 . Reproducido de Vegas y García-Baonza (2007) [16]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Por su parte, los átomos dadores de $\text{Ni}(2)$ (esferas ocre) ocupan el centro de las bipirámides trigonales del empaquetamiento *hcp* de In y podemos considerarlos como responsables de la estabilización de la subred $\Psi\text{-NiSb}$. Dicho de otra forma: *Una de las dos especies de Ni [$\text{Ni}(2)$] induce la estabilización de una estructura simple [ER] tipo NiAs que es la esperada para la estructura parcial de $[\text{Ni}(1)\text{In}]^2-$* . Por el contrario, si los átomos de $\text{Ni}(1)$ actúan como dadores, entonces, los átomos de $\text{Ni}(2)$ junto con los átomos de In forman las capas tipo grafeno de la estructura tipo AlB_2 (ver Figura 16.3b y 16.3c).

Si examinamos con atención la Figura 16.4c veremos que cada átomo de las capas tipo grafeno tiene como primeros vecinos dos átomos de la especie contraria en las capas adyacentes de forma que su CN es 3+2. Esta estructura, conocida como tipo “5-5”, está representada en la Figura 16.4c. Algunos autores han sugerido que este esqueleto podría ser estable en compuestos 1:1, tales como NaCl . Incluso se ha predicho, en base a cálculos teóricos, que ZnO podría estabilizar esta estructura a presiones ligeramente negativas [22]. *Los hechos relevantes de la estructura de Ni_2In son la existencia simultánea de esqueletos de Ni, AlB_2 , NiAs y “5-5”. Todos ellos satisfacen las transferencias de carga de acuerdo con el EZKC.*

16.5. LA ESTRUCTURA TIPO Co_2Si (B8b) Y LA ESTRUCTURA TIPO COTUNNITA (PbCl_2)

La estructura anti-cotunnita fue descrita en el Capítulo 4, al tratar la relación entre la aleación Ca_2Si y la subestructura catiónica de K_2SO_4 (Figura 4.3) y también cuando describimos la aleación $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ en el Capítulo 6. En esta ocasión, sin embargo, queremos resaltar su relación con la estructura de Co_2Si (B8b), representada en la Figura 16.5. Para ello, seguiremos un proceso similar al usado para describir la estructura de Ni_2In .

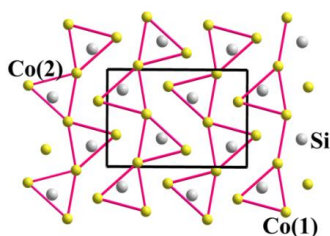


Figura 16.5. (a) La estructura B8b de Co_2Si ($Pnma$), proyectada en el plano ac . Co: ocre; Si: gris. Los átomos de Co(1) forman líneas quebradas en la dirección vertical del eje a . Los átomos de Co(2) completan los prismas trigonales centrados por átomos de Si. Reproducida de Vegas y García Baonza (2007) [16]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Al igual que la anti-cotunnita Na_2S , la estructura de Co_2Si es ortorrómbica ($Pnma$, $Z = 4$). Todos los átomos (Co y Si) ocupan posiciones de Wyckoff ($4c$) $(x, \frac{1}{4}, z)$. Los 8 átomos de Co se separan en dos familias: Co(1) y Co(2), como se muestra en la Figura 16.5. La estructura admite las siguientes descripciones:

16.5.1. Descripción clásica

Consiste en cadenas en *zigzag* de prismas trigonales de Co_6 centrados por los átomos de Si (Figura 16.5). Si las columnas en *zigzag* de Co_2Si fueran idealmente estiradas, obtendríamos las cadenas *rectas* de prismas Co_6Si como las de Ni_2In en Ni_2In (Figura 16.1).

16.5.2. Descripción basada en estructuras compactas

El compuesto isoestructural Cs_2S (Figura 16.6a) fue descrito [23] como un empaquetamiento hcp distorsionado de átomos de S (esferas amarillas) en el cual, los átomos de Cs(1) (esferas ocre) centran todos los octaedros irregulares de S_6 mientras que los átomos de Cs(2), ocupan $\frac{1}{4}$ de los

huecos tetraédricos. Los átomos de Cs están desplazados hacia el centro de las bipirámides trigonales. Uno de los átomos de Cs(2) se ha representado, como ejemplo en forma de una esfera verde en las Figura 16.6a (Cs_2S) y de igual modo en Co_2Si en la Figura 16.6b.

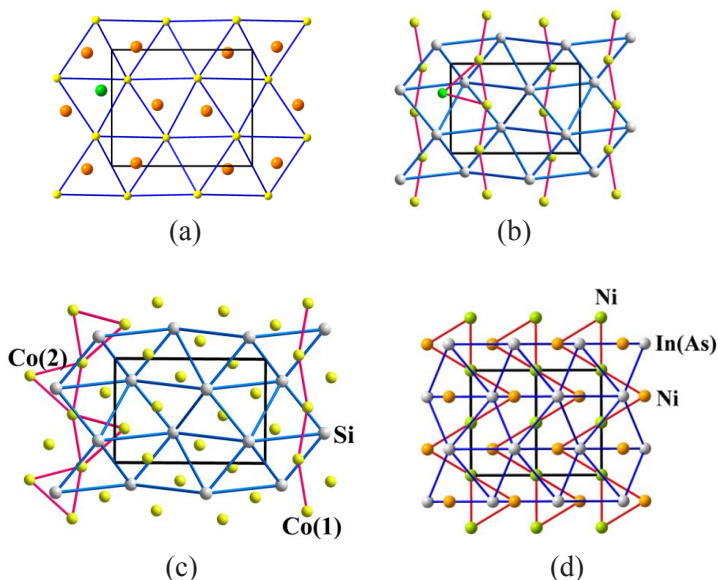


Figura 16.6. (a) Estructura de Cs_2S (anti-cotunnita) isoestructural con Co_2Si . Cs(1): ocre; S: amarillo. Los átomos de Cs(1) (esferas ocre) están próximas a los octaedros S_6 (S: amarillo). El átomo aislado (verde) de Cs(2) está cerca del centro de la bipirámide trigonal. Los átomos de Cs(1) y Cs(2) completan los prismas trigonales centrados por S o por Si, respectivamente. (b) Representación equivalente de Co_2Si . Co(1): ocre, Si: gris; el átomo aislado (verde) representa a Co(2). (c) Proyección de la estructura en el plano ac mostrando simultáneamente el ordenamiento distorsionado hcp-Si. Los átomos de Co(1) unidos por líneas rojas en la parte derecha y una cadena de prismas trigonales en zigzag formados por Co(1) y Co(2) (en la parte izquierda). (d) Estructura Ni_2In para mostrar su semejanza con la Co_2Si .

En la Figura 16.6b la estructura de Co_2Si se ha representado como un ordenamiento hcp distorsionado de átomos de Si que, unidos por líneas azules, forman octaedros muy irregulares, centrados por Co(1). Cuando los átomos de Co(1) se unen por las líneas rojas, se obtienen las líneas quebradas descritas en la Figura 16.5. Al igual que en la Figura 16.6a, la esfera verde representa a un átomo aislado de Co(2) que completa los prismas trigonales de Co_6 (Figura 16.6b). Una cadena de prismas trigonales en zigzag se ha representado en la Figura 16.6c cuyos hechos estructurales son:

Empaquetamiento hcp distorsionado de átomos de Si.

Ocupación de los huecos octaédricos por los átomos de Co(1)

Ocupación de las bipirámides trigonales por los átomos de Co(2)

Cadenas en zigzag de prismas trigonales Co_6Si

Líneas quebradas de átomos de Co(1)

Cuando este patrón se compara con su equivalente en la estructura Ni_2In , Figura 16.6d), vemos que ambas estructuras, Co_2Si y cotunnita (PbCl_2) son una distorsión ortorrómbica ($Pnma$) de la estructura de Ni_2In ($P6_3/mmc$). Como hemos mencionado, la extensión de las cadenas en zigzag en la estructura $Pnma$ (Figura 16.5) daría lugar a la estructura hexagonal ($P6_3/mmc$) (Figura 16.6d), más próxima al empaquetamiento hcp. Lo importante es que este proceso ocurre realmente en $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ (tipo- Co_2Si) que se transforma en $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ (tipo- Ni_2In) a $T > 1100\text{ K}$ [20], o en Na_2S cuya fase cotunnita se transforma en tipo Ni_2In a 16.6 GPa [19].

Volviendo de nuevo a los átomos de Co(1) (líneas quebradas en las Figuras 16.6b y 16.6c) vemos que si en la Figura 16.6b ignoráramos el átomo verde de Co(2), obtendríamos la imagen de la Figura 16.7a formada por la subestructura Co(1)Si . Lo importante es que la subestructura Co(1)Si es una distorsión de la estructura MnP (tipo FeP) representada en la Figura 16.7b.

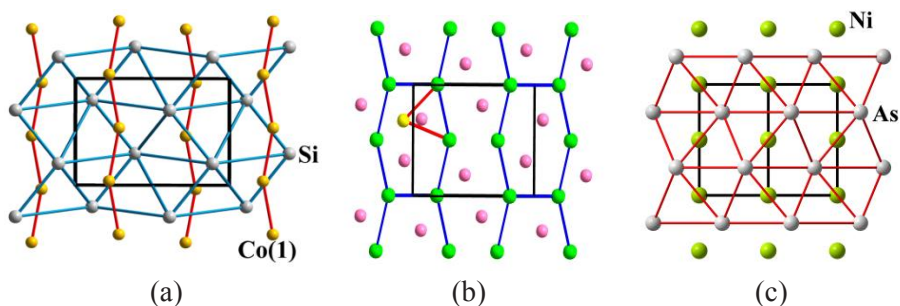


Figura 16.7. (a) Estructura ($Pnma$) de FeP proyectada en el plano ac . Los átomos de P (esferas púrpura) forman un empaquetamiento hcp muy distorsionado en el que se han unido con líneas azules los átomos de P. Los átomos de Fe (esferas verdes) ocupan el centro de los octaedros irregulares. A la izquierda los átomos de Fe se han unido para formar las hileras quebradas similares a las de la estructura prototipo MnP. (b) La estructura prototipo de MnP. Mn: verde, P: púrpura; Los átomos de Mn se han unido para resaltar las líneas quebradas, a lo largo del eje a . El átomo amarillo representa un segundo átomo hipotético de $M(2)$ que en la estructura Co_2Si provocaría la subestructura FeP representada en (a) y la estructura en (b). (c) Estructura NiAs cuya regularidad puede compararse con la irregular de FeP en (a).

Esta nueva relación nos dice que a diferencia de Ni_2In , donde los átomos de $Ni(1)$ y de In formaban la estructura tipo $NiAs$ (átomos verdes y grises en las Figuras 16.6d y 16.7c), en Co_2Si el par de átomos equivalentes forman una estructura tipo MnP (Figura 16.7b) *que está implícita en Co_2Si al igual que la estructura $NiAs$ está implícita en Ni_2In* (Figuras 16.6b y 16.4b). Estas relaciones nos llevan a la siguiente interpretación.

16.5.3. Descripción basada en el ZKC

Las estructuras cotunnita, Co_2Si o Na_2S ($Pnma$), permiten una tercera interpretación aplicando el EZKC. La estructura MnP (Figura 16.7b) contenida implícitamente en Co_2Si nos servirá de ayuda para ese fin. Así, si los átomos de $Co(2)$ son eliminados de la Figura 16.6c (esfera verde en la Figura 16.6b), obtendríamos la estructura tipo MnP formada por el par $[Co(1)Si]$ formada por las esferas verdes y púrpuras en la Figura 16.7b. Lo relevante de tal coincidencia es que tiene todo el significado químico que le da el concepto de Zintl, como veremos a continuación:

Si el Co_2Si se formulara como $Co(2)[Co(1)Si]$ y admitiéramos que los átomos de $Co(2)$ transfieren $1 e^-$ al átomo de Si , la fórmula se transformaría en $\Psi-Fe[Co(1)\Psi-P]$. En esa notación, el esqueleto recurrente $[ER] [Co(1)Si]^{1-} \equiv [Co(1)\Psi-P]$ posee la estructura tipo MnP *porque la aleación real CoP es también del tipo MnP* . La coincidencia es aún más asombrosa si tenemos en cuenta *que el compuesto real $FeCoP$ es también tipo Co_2Si* .

El proceso es equivalente al descrito para Ni_2In , cuyo átomo de $Ni(2)$ inducía la estructura tipo $NiAs$ de la subred $[Ni(1)\Psi-Sb]$. Es interesante resaltar que los compuestos ternarios $MnNiSi$ y $FeNiSi$ también son tipo Co_2Si , confirmando así las transformaciones recogidas en la Tabla 1. Es decir, que el átomo dador (**D**) $Co(2)$, provoca que la subred $[CoSi]^- \equiv [Co\Psi-P]$ estabilice el $[ER]$ tipo- MnP de la aleación real CoP .

Podemos asegurar, pues, que MnP es el esqueleto padre de la estructura cotunnita. Así, el átomo de $Co(2)$ (amarillo en la Figura 16.7b), induce la estructura tipo MnP del par $[Co(1)Si]$: esferas ocre y amarillas en la Figura 16.7a y esferas verde y púrpura, respectivamente, en la Figura 16.7b.

Entre los muchos compuestos del tipo- MnP , podemos citar: $NiSi$, $CrTe$, FeS (high pressure), VS , $CrAs$, $CrMn_3As_4$, $CoAs$, FeP , $FeAs$, $MnAs$, CoP ,

CrFeP_2 , MnVAs_2 , CrP , VS y VAs . Estos compuestos pueden servir de ayuda al lector para computar los requerimientos electrónicos, en comparación con los del tipo Co_2Si (Ni_2Si , FeNiSi , FeCoSi , CoNiSi , MgPd_2 , GaPd_2 , AuMg_2 , Ni_2Ge , AlGd_2 , TiP_2 , YAl_2 , PbF_2) que contienen implícitas subestructuras del tipo MnP .

Las relaciones entre los pares $\text{Co}_2\text{Si}/\text{MnP}$ y $\text{Ni}_2\text{In}/\text{NiAs}$ por un lado, y las de $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Ni}_2\text{In}$ y MnP/NiAs , por el otro, se ilustran en las Figuras 16.6 y 16.7, que pueden resumirse así:

MnP es una distorsión de NiAs Co_2Si es una distorsión de Ni_2In

Es importante subrayar que la transición $\text{MnP} \rightarrow \text{NiAs}$ se ha observado experimentalmente en las aleaciones FeS and CrS . Este hecho es relevante puesto que demuestra que dicha transición ocurre “implícitamente” en todos los compuestos A_2X cuando sufran la transición cotunnita $\rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$. Recordemos una vez más la transición $\delta\text{-Ni}_2\text{Si} \rightarrow \theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ a alta temperatura [20] o la de los sulfuros alcalinos a altas presiones que discutiremos a continuación.

En la Tabla 1 hemos incluido la interpretación de la aleación Mn_2Ge . La estructura es tipo Ni_2In y de acuerdo con el EZKC puede reformularse como $\text{Mn}^{2+}[\text{MnGe}]^{2-} \equiv \text{Mn}^{2+}[\text{Mn}\Psi\text{-Se}]$. ¡La estructura parcial $[\text{Mn}\Psi\text{-Se}]$, tipo NiAs , es idéntica a la del compuesto real MnSe !

16.6. LOS SULFUROS Na_2S y K_2S Y SU RELACIÓN ESTRUCTURAL CON Co_2Si y Ni_2In (B8b): SUS MÚLTIPLES SUBESTRUCTURAS

16.6.1. Na_2S y Co_2Si

Las relaciones anteriores son aplicables a las estructuras (anti-cotunnita) ($Pnma$) y Ni_2In ($P6_3/mmc$) de los sulfuros alcalinos. Estas estructuras aparecen en la doble transición anti-fluorita \rightarrow anti-cotunnita $\rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ a presiones crecientes [19-24] y son mantenidas en las subredes catiónicas de los sulfatos Na_2SO_4 y K_2SO_4 . En Na_2S , las estructuras cotunnita y Ni_2In se obtienen a $P = 3.3 \text{ GPa}$ y $P = 16.6 \text{ GPa}$, respectivamente. La estructura cotunnita está proyectada sobre el plano ac en la Figura 16.8a (Na y S como esferas rojas y amarillas, respectivamente).

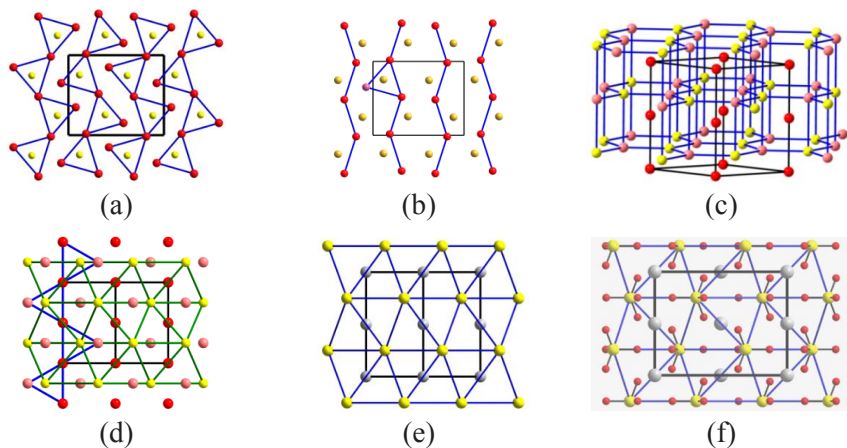


Figura 16.8. (a) La estructura tipo cotunnita de la fase HP- Na_2S ($Pnma$) proyectada en el plano ac . Na: rojo, S : amarillo. (b) La misma proyección que en (a) donde sólo se ha dibujado la estructura parcial $[\text{Na}(1)\text{S}]$ para mostrar su similitud con la estructura tipo MnP (Figura 16.7b). Se ha mantenido un único átomo de Na(2), como una esfera rosa, como referencia a la Figura (a). (c) La estructura tipo Ni_2In de Na_2S donde se ha resaltado la estructura “5-5” del subgrupo $[\text{Na}(2)\text{S}]$. (d) La estructura tipo Ni_2In proyectada sobre (110), donde se ha resaltado una cadena de prismas trigonales Na_6S marcados con líneas azules. Los átomos de S (amarillos) forman un ordenamiento hcp (líneas verdes). Todos los huecos octaedros están ocupados por Na(1) (esferas rojas), formando una subestructura tipo NiAs. Los átomos de Na(2) (esferas rosas) ocupan el centro de bipirámides trigonales de S_3 formando la subestructura “5-5” de (c). (e) Estructura tipo NiAs de MgS . (f) El mismo ordenamiento tipo NiAs formado por MgSO_4 . Mg: verde-gris, S: amarillo, O: rojo.

En la Figura 16.8b, sin embargo, los átomos Na(1) se han mantenido como esferas rojas. Los átomos de Na(2) se ha omitido excepto uno, representado como una esfera rosa, para comparar con la estructura de Co_2Si (Figuras 16.6b y 16.7b).

16.6.2. Na_2S y Ni_2In

En la Figura 16.8d hemos representado la estructura tipo Ni_2In de Na_2S . La parte izquierda mantiene una cadena recta de prismas trigonales Na_6S , marcados con líneas azules, mientras que los átomos de S, conectados por líneas verdes, resaltan su estructura hcp. Los octaedros están centrados por átomos de Na(1) (esferas rojas) y los de Na(2) (esferas rosas) centran bipirámides trigonales.

La estructura satisface el EZKC si admitimos que Na(2) transfiere $1 e^-$ a Na(1), convirtiéndolo en $\Psi\text{-Mg}$, que junto a los átomos de S forma la estructura $\Psi\text{-MgS}$ del tipo NiAs. Dicha estructura, inestable en condiciones normales para MgS , se ha observado experimentalmente en láminas delgadas por congelación del vapor a 90 K. Las constantes de la celdilla hexagonal son:

$a = 3.97$, $c = 6.31$ Å [25]. Lo más importante es, sin embargo que la estructura NiAs se estabiliza en MgSO_4 por influencia de los átomos de O. Las estructuras de MgS y MgSO_4 están representadas en las Figura 17.8e y Figura 17.8f, respectivamente. El esqueleto “5-5” se ha representado en la Figura 16.8c.

16.7. SOBRE LA NECESIDAD DE UNA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES ENTRE CATIONES: SODIUIROS, POTASIUIROS

Las anteriores interpretaciones plantean un problema importante: Por primera vez, en el marco del EZKC, estamos postulando la transferencia de carga entre dos átomos de Na. Aunque en los Capítulos 12 a 14 hemos supuesto la transferencia de electrones entre átomos de Al y de Si, su extensión a átomos alcalinos podría considerarse un sinsentido. Sin embargo experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) realizados en complejos de metales alcalinos con éteres corona han mostrado la coexistencia de Na^+ y Na^- (anión sodiuro) así como de K^+ y K^- (anión potasiuro) en el mismo cristal [26-28]. Es decir, la transferencia de electrones entre átomos alcalinos existe y no sería descartable que ocurriera en Na_2S .

La segunda cuestión de importancia surge si admitimos que la transferencia de carga podría ocurrir de $\text{Na}(2) \rightarrow \text{S}$, convirtiendo el S en $\Psi\text{-Cl}$, para formar una subred $[\text{Na}(1)\Psi\text{-Cl}]$ del tipo NiAs (esferas amarillas y rojas en la Figura 16.8d). La síntesis de haluros alcalinos con estructura tipo NiAs ha sido infructuosa hasta ahora. Sin embargo, la observamos en Na_2S inducida por la presencia del átomo de $\text{Na}(2)$, que facilitaría su estabilización.

En esta línea de pensamiento también cabría que la transferencia electrónica no solo fuera de $\text{Na}(2) \rightarrow \text{S}$ sino también pudiera ocurrir de $\text{Na}(1) \rightarrow \text{S}$. En este caso, la subestructura formada sería $[\text{Na}(2)\Psi\text{-Cl}]$, representada en la Figura 16.8c. Esta estructura “5-5” ya ha sido descrita en la Figura 16.4 y su existencia es objeto de controversia en la literatura. Su estabilización en Na_2S como $[\text{Na}(2)\Psi\text{-Cl}]$ vendría inducida por los átomos $\text{Na}(1)$, localizados en los canales hexagonales, y que darían estabilidad mecánica a la estructura.

Al igual que en la estructura de Ni_2In , en Na_2S podemos ver el conjunto de subestructuras NiAs, “5-5”, AlB_2 y grafeno que coexisten simultáneamente como “estructuras resonantes”, de forma similar a como se interpreta la resonancia en la química molecular, un fenómeno discutido en otras estructuras [16, 29].

16.8. ESTRUCTURAS DERIVADAS DE LAS FASES DE NOVOTNY-JUZA (HALF-HEUSSLER)

Las semi-fases de Heusler, conocidas originalmente como fases de Novotny-Juza son compuestos ternarios de fórmula XYZ. Su estructura ($F\bar{4}3m$)

es del tipo C1b y el prototipo es el compuesto MgAgAs. Muchos de ellos habían sido estudiados años atrás, como auténticas fases de Zintl [30]. Ahora, han despertado interés por sus propiedades eléctricas y magnéticas y en un reciente estudio teórico, basado en cálculos de DFT y en la ELF [31], los autores abordaron tanto la justificación de sus propiedades físicas como el enlace entre sus átomos.

Los autores concluyeron que, desde el punto de vista electrónico, la descripción más apropiada para estos compuestos, corresponde a una subred [YZ], tipo blenda [AgAs], rellena con cationes X [Mg]. Alternativamente, se pueden describir como una estructura tipo NaCl del par [XY] [MgAg] en la que la mitad de los heterocubos están ocupados por los átomos Z [As]. Esta visión también satisface la estequiometría de las estructuras anti-fluorita. Cálculos teóricos recientes sobre estas fases [32] han llevado a una representación de la regla 8-N en el espacio directo en la cual, los enlaces heteropolares son tratados como una superposición de contribuciones covalentes (no polares) con otras de capa cerrada más LP (contribuciones polares).

16.8.1. La estructura de LiAlSi

Como todas las fases de Heusler (XYZ) LiAlSi cristaliza en el grupo espacial de la blenda ($F\bar{4}3m$, $a = 5.931 \text{ \AA}$). La estructura, representada en la Figura 16.9, puede interpretarse como compuesta por dos esqueletos:

- 1) Si los átomos Y (Al como esferas azules) en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ se unen a los átomos Z (Si como esferas negras) en $(0, 0, 0)$ se obtiene un [ER] tipo blenda (Figura 16.9a).
- 2) Si, por el contrario, unimos los átomos de Li y Al, como en la Figura 16.9b, se forman cubos de composición Li_4Al_4 , que junto a la estructura parcial fcc de Si, completan un [ER] tipo anti- CaF_2 .

La relevancia de estos resultados radica en que ambas subestructuras adquieren sentido químico en el marco del ZKC. Así, la estructura tipo-ZnS de [AlSi] se justifica por la transferencia de $\text{Li}^+ + 1 \text{ e}^- \rightarrow [\text{AlSi}]^- \equiv \Psi\text{-SiSi}$.

En la segunda interpretación, la estructura parcial [LiAl], con 4 electrones de valencia es electrónicamente equivalente a 2 átomos de Be o de Mg (Figura 16.9b) dando sentido al [ER] anti- CaF_2 ya que es la estructura formada tanto por Be_2C como por Mg_2Si . Cálculos teóricos predicen la estructura anti-fluorita para Be_2Si .

En lo concerniente a LiAlSi, los primeros cálculos teóricos realizados pusieron en cuestión la transferencia electrónica $\text{Li} \rightarrow \text{Al}$ ($\Psi\text{-Si}$) y con ello

se cuestionó la validez del ZKC. Sin embargo, trabajos posteriores [33], han demostrado “*la validez y asombrosa flexibilidad*” de dicho concepto.

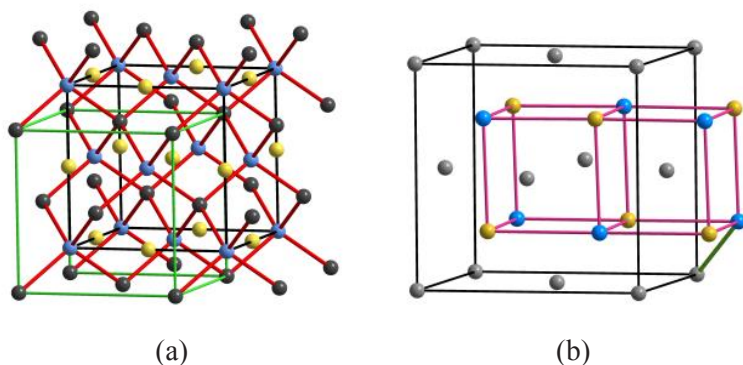


Figura 16.9. (a) La estructura de LiAlSi que muestra el esqueleto tipo blenda del grupo $[\text{AlSi}]^-$. Si: gris oscuro, Al: azul, Li: amarillo. (b) La misma estructura en la que se han dibujado los enlaces Li-Al que forman cubos Li_4Al_4 característicos de la estructura anti- CaF_2 . Los átomos de Si ocupan cubos alternos.

Estas interpretaciones ponen sobre el tapete una cuestión crucial: En las fases de Heusler, las posiciones de los átomos **X**, **Y** y **Z** son aquellas que permite satisfacer el mayor número de estructuras coherentes, de acuerdo con la naturaleza de los átomos constituyentes. La estructura del silicato NaAlSiO_4 concuerda con esta misma idea porque la estructura parcial $[\text{NaAlSi}]$ es isoestructural con LiAlSi, aunque no con la estructura de la propia aleación NaAlSi que describiremos en la Figura 16.13a. En LiAlSi y NaAlSiO_4 , la mitad de los respectivos heterocubos Li_4Al_4 y Na_4Al_4 , están ocupados por Si, como los átomos de Ca en CaF_2 .

Por el contrario, la localización del Si en $(0, 0, 0)$, sería incompatible con la posición de los átomos de Li (o Na) en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ pues los heterocubos $[\text{NaSi}]$ carecerían de sentido químico. Por tanto, las posición reales de los átomos de Li y Si concuerdan con un **[ER]** tipo anti- CaF_2 en el que los heterocubos, formados por Li(Na) + Al, equivalen electrónicamente a la anti-fluorita $\Psi\text{-Mg}_2\text{Si}$ ($\text{Na} + \text{Al} \equiv 2 \text{Mg}$).

16.8.2. Las estructuras de LiZnAs y LiMgP

El que estos dos compuestos cristalicen en el grupo espacial $F\bar{4}3m$ refuerzan los argumentos previos. En LiZnAs, representado en la Figura 16.10a, con los átomos de Zn en $(0, 0, 0)$, Li en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y As en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. El ZKC permite explicar racionalmente la estructura de dos maneras:

- 1) La transferencia de $1 e^-$ del $\text{Li} \rightarrow \text{As}$, convierte a este en $\Psi\text{-Se}$ que formaría con los átomos de Zn la estructura blenda del compuesto real ZnSe (subred amarillo-púrpura en la Figura 16.10a).
- 2) Si el átomo de Zn dona un e^- al As y otro e^- al Li , ambos, se convertirían en $\Psi\text{-Se}$ y $\Psi\text{-Be}$, respectivamente, formando también un [ER] tipo blenda (subred azul-amarillo) (Figura 16.10a) como en la estructura real de BeS .

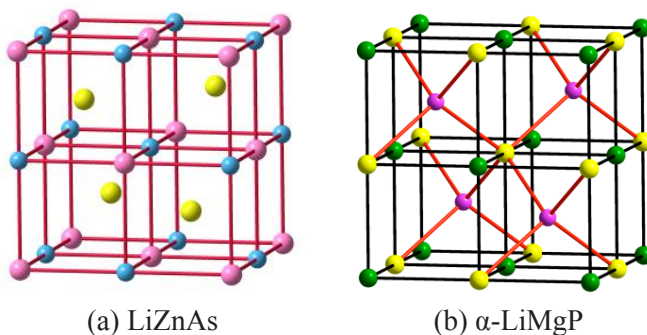


Figura 16.10. (a) La estructura de la fase de Heusler LiZnAs . Li : azul, P : púrpura, Zn : amarillo. El esqueleto $[\text{LiAs}]$ es tipo NaCl . La subred $[\text{ZnAs}]^-$ es tipo blenda. (b) El compuesto isoestructural LiMgP . Li : amarillo, Mg : verde, P : violeta. Los esqueletos $[\text{LiP}]^{2-}$ y $[\text{MgP}]^-$ son tipo blenda, mientras que el par $[\text{LiMg}]$ es tipo NaCl .

LiZnAs también puede formularse como una estructura anti- CaF_2 con heterocubos $[\text{Li}_4\text{Zn}_4]$ la mitad de los cuales están ocupados por los átomos de As formando la anti-fluorita $[\text{LiZn}]\text{As}$ [34]. La estructura satisface así simultáneamente la estructura anti-fluorita y los dos ordenamientos tipo blenda de $\Psi\text{-ZnSe}$ y $\Psi\text{-BeSe}$.

16.8.3. La estructura de $\alpha\text{-LiMgP}$

Su estructura está representada en la Figura 16.10b con Mg en $(0, 0, 0)$, Li en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y P en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Estas posiciones permiten justificar:

- 1) El par LiP forma una estructura tipo blenda (subred amarillo-púrpura) que puede explicarse si el Mg transfiere un e^- al Li (convertido en $\Psi\text{-Be}$) y un segundo e^- al P (convertido en $\Psi\text{-S}$) que conduce a un esqueleto $\Psi\text{-BeS}$ (tipo blenda) con la misma estructura que el compuesto real BeS !
- 2) El par MgP (subred violeta-verde) también forma una estructura blenda que se explica por la transferencia de un e^- del Li al Mg (convertido en $\Psi\text{-Al}$), formando con el P una subred $\Psi\text{-AlP}$ tipo blenda idéntica a la del compuesto real AlP !

Conviene aclarar que, en compuestos tales como TiCoSb, el número de electrones de valencia aumenta a 18, un número que también satisface la regla de valencia ($N+10$). Así, el semiconductor TiCoSb puede formularse como $Ti^{4+} + (CoSb)^{4-}$, que implica que 4 e^- del Ti se transfieren al átomo de Co, convirtiendo la subred en Ψ -GaSb, con una estructura tipo blenda como la del compuesto real GaSb. Alternativamente, la transferencia de 3 e^- al Co (convirtiéndolo en Ψ -Zn) más un e^- al átomo de Sb ($Sb^- \equiv \Psi$ -Te), daría lugar a la fórmula Ψ -ZnTe, también tipo blenda como el compuesto real. Recordemos que transferencias análogas sirvieron para explicar las estructuras Co_2Si y Ni_2In .

Para lecturas más avanzadas sobre el enlace en las fases de Heusler el lector puede consultar los mencionados artículos [31, 32] en los que, cálculos teóricos confirman que estos compuestos cumplen las viejas reglas de valencia así como conceptos desarrollados hace 80 años.

16.9. LA ESTRUCTURA DE LA EUCRYPTITA $LiAlSiO_4$

El mineral eucryptita ($LiAlSiO_4$) es hexagonal ($P6_222$). Su estructura, proyectada sobre el plano ab en la Figura 16.11a, es una superestructura del cuarzo ($P3_221$) producida por el ordenamiento de los átomos de Al y Si en dos sitios de Wyckoff. El esqueleto [AlSi] está tetra-conectado de forma que cada átomo (Si/Al) se conecta a otros 4 de distinta especie. Los átomos de Li se sitúan en los canales hexagonales paralelos al eje c (Figura 16.11b). Siguiendo el ZKC, la transferencia de 1 e^- del Li \rightarrow Al lo convierte en Ψ -Si, dando lugar a un esqueleto tetraédrico Ψ -SiO₂ del tipo cuarzo. Si el electrón se transfiriera al átomo de Si, obtendríamos un Ψ -AlPO₄, equivalente al mineral berlinita AlPO₄, también tipo cuarzo. La eucryptita puede describirse, pues, como una berlinita rellena de Li. El [ER] del Si en el cuarzo es tipo $CrSi_2$ (Figura 10.1).

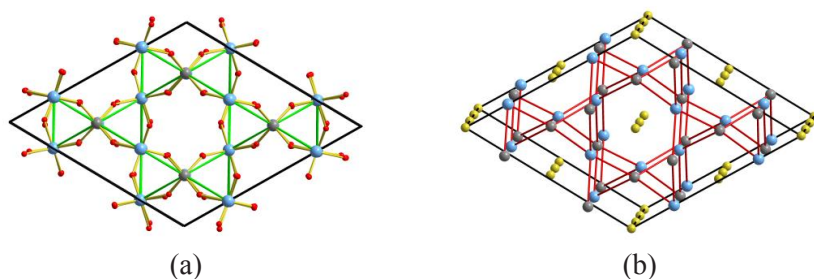


Figura 16.11. (a) Estructura de la eucryptite $LiAlSiO_4$ proyectada en el plano ab . El esqueleto [AlSi] es una superestructura del cuarzo. Los átomos de O se sitúan cerca de los enlaces Si-Al. (b) Perspectiva del esqueleto [LiAlSi]. Los átomos de O se han omitido. Los átomos de Li se alojan en los canales hexagonales. Al: azul, Si: gris, Li: amarillo, O: rojo.

16.10. LA ESTRUCTURA DE LA PETALITA $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$

En la petalita $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ [35] el esqueleto $[\text{AlSi}_4]$ también está tetra-conectado (Figura 16.12a). De acuerdo con el ZKC, si admitimos que los átomos de Li son los únicos dadores y transfiriendo un e^- a cada átomo de Al, el compuesto puede formularse como $\text{Li}^+[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$, donde el polianión $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^- \equiv [\Psi\text{-Si}_5\text{O}_{10}]_2$, con estequiometría $\Psi\text{-SiO}_2$, forma el esqueleto tetra-conectado de la Figura 16.12a..

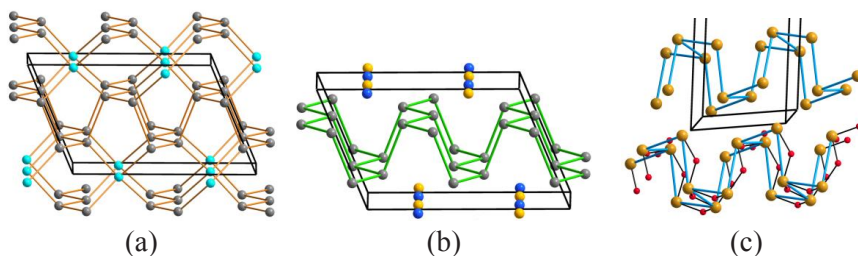


Figura 16.12. La estructura catiónica $[\text{LiAlSi}_4]$ de la petalita. (a) Estructura parcial tetra-conectada de $[\text{AlSi}_4]^- \equiv \Psi\text{-Si}_5$. Al: azul, Si: gris. Los átomos de Li y O se han omitido. (b) Capa aislada de los átomos de Si ($\Psi\text{-P}$) unidos con líneas verdes para destacar su similitud con la estructura del P negro (Figura 9.2). Los átomos de Li y Al se sitúan entre las capas corrugadas de Si ($\Psi\text{-P}$), formando hileras infinitas. Si: gris oscuro, Li: ocre, Al: azul. (c) Capas de la estructura de la claudetita-II (As_2O_3) (Figura 10.10) similares a las de $(\Psi\text{-P}_4\text{O}_{10})$ representadas en (b).

Por el contrario, si admitimos que tanto los átomos de Li como los de Al actúan como dadores, al aplicar el EZKC, ambos átomos pueden donar 4 electrones a los 4 átomos de Si, convirtiéndolos en $\Psi\text{-P}$. La fórmula resultante sería $\text{Li}^+\text{Al}^{3+}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-} \equiv (\Psi\text{-He})(\Psi\text{-Ne})[\Psi\text{-P}_4\text{O}_{10}]$ y consecuentemente, el esqueleto $[\text{Si}_4] \equiv [\Psi\text{-P}]^{4-}$ está tri-conectado y su estructura coincide con la del P negro [36] (Figura 16.12b) (Capítulos 8 y 9). El esqueleto también es similar al de la claudetita-II (As_2O_3) [37], insertada una vez más en la Figura 16.12c, para mostrar que el $[\text{ER}]$ de un pseudo-átomo ($\Psi\text{-P}$) coincide el del elemento real.

De nuevo, átomos con la misma conectividad y la misma coordinación (Al y Si), se separan en dos sitios diferentes. La conclusión es que tanto los átomos de Al como los de Si se ordenan de tal forma que satisfagan simultáneamente todos los requerimientos estructurales de las subredes $\Psi\text{-Si}$ y $\Psi\text{-P}$: si el Al es aceptor ($\Psi\text{-Si}$) su posición le permite conectarse a 4 Si. Por el contrario, si la transferencia de electrones es $(\text{Li} + \text{Al}) \rightarrow \text{Si}$ ($\Psi\text{-P}$), las posiciones de los átomos de Al y Si no es caprichosa sino que ambas deben satisfacer la estructura del P negro para $\Psi\text{-Si}$.

16.11. LA ESTRUCTURA DE NaAlSi

A diferencia de la estructura de LiAlSi cuyo [ER] es tipo blenda, el análogo [NaAlSi] en NaAlSiO_4 , es del tipo PbClF ($P4/nmm$), representado en la Figura 16.13a. Los átomos de Al (esferas azules) forman una red plana 4^4 (Figura 16.13c) cuyos cuadrados están coronados por átomos de Si (Figura 16.13b). El resultado es una red tetra-conectada de pirámides Al_4Si del tipo PbO. Los átomos de Si ocupan las posiciones apicales de las pirámides SiAl_4 , mientras que los átomos de Al centran tetraedros AlSi_4 (Figura 16.13a). Los átomos de Na se intercalan entre dos de esos bloques formando bicapas equivalentes a media celdilla bcc del Na elemental (ver Capítulos 3 y 6).

De acuerdo con el ZKC, la transferencia de $1 e^-$ del $\text{Na} \rightarrow \text{Al}$, convertiría a éste en $\Psi\text{-Si}$, justificando la conectividad tetraédrica del Al. Por el contrario, si el átomo aceptor fuera el Si, éste quedaría convertido en $\Psi\text{-P}$, hecho que podría justificar la penta-conectividad mostrada en la Figura 16.13b.

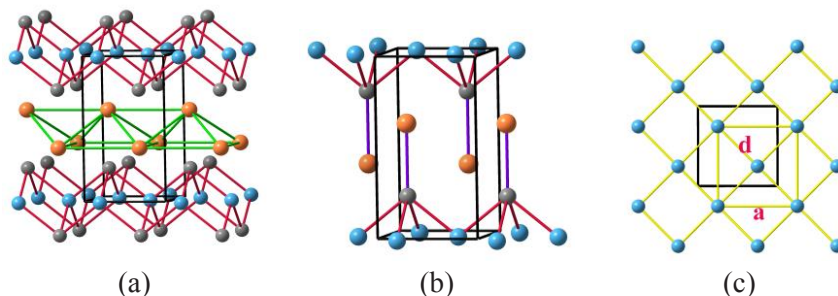


Figura 16.13. (a) La subestructura de NaAlSi del silicato NaAlSiO_4 . La subred [AlSi] forma un esqueleto recurrente [BS] del tipo PbO entre los cuales se intercalan bicapas de átomos de Na que reproducen fragmentos de la estructura bcc del Na. Na: ocre, Al: azul, Si: gris. (b) Vista parcial de la estructura que muestra la unión piramidal de los átomos de Si a 4 átomos de Al y a un Na. (c) La red plana 4^4 de átomos de Al cuyas distancias Al-Al: $d = 2.92 \text{ \AA}$ de una celdilla unidad $a = 4.13 \text{ \AA}$.

Se ha sugerido que el LP asociado a los átomos de Si ($\Psi\text{-P}$) podría interactuar con el cationes Na^+ más próximo. Esta posible interacción está representada por las líneas que unen los átomos de Si con los de Na en la Figura 16.13b. El [ER] tipo PbO podría justificarse no sólo para compuestos IV-IV sino también para III-V, II-VI and I-VII, tales como BiIn, LaN, SnO, PbO, FeS y la fase alta presión de CuBr.

La red plana 4^4 del Al, representada en la Figura 16.13c, merece ser discutida. Sus dimensiones ($a = 4.13$, $d = 2.92$ Å) son casi coincidentes con los planos (100) de fcc-Al ($a = 4.04$, $d = 2.86$ Å). De nuevo, nos encontramos con un compuesto de Al que mantiene partes de la estructura elemental como si se tratara del elemento neutro [38]. Recordemos los hechos discutidos en los Capítulos 4 y 6.

Los bloques de Na también forman redes planas 4^4 con dimensiones de $a = 4.14$ Å y distancias Na-Na entre planos contiguos $d = 4 \times 3.43$ Å. Tanto el valor de a como el de d son algo menores que los correspondientes a la estructura elemental bcc-Na ($a = 4.27$ Å; $d = 3.71$ Å). Esto indica que la red de Na se contrae ligeramente por la necesidad de que la red de Na se ajuste a las dimensiones de la de fcc-Al. El resultado es que ambas redes (Al y Na) alcanzan un compromiso entre sus dimensiones elementales; el valor de $a = 4.14$ Å, en NaAlSi, concuerda con el valor medio ($a = 4.155$ Å) de las redes 4^4 de bcc-Na (4.27 Å) y fcc-Al (4.04 Å).

No creemos que esta coincidencia sea casual sino que debe obedecer al principio puesto de manifiesto por otros metales [38-40]. Nuestra conclusión es que las especies Si(Ψ -P), Al y Na (todos ellos cumpliendo con el ZKC y siguiendo la tendencia de mantener las redes metálicas) coexisten en NaAlSi. La referencia [41] contiene una disección detallada de las estructuras análogas de LiFeP y LiFePO₄ que también estabilizan bloques del tipo PbO.

16.12. LAS REGLAS QUE GOBIERNAN LOS ESQUELETOS RECURRENTES (ER)

Las estructuras que acabamos de describir contienen, o bien esqueletos de los elementos del Bloque p , o esqueletos recurrentes [ER] de estructuras sencillas. Por tanto, si admitimos la generalización del ZKC [16], podemos postular un principio general que puede enunciarse así: *En cualquier óxido, un par de cationes tienden a formar un esqueleto característico de los elementos del Bloque p , satisfaciendo el número de electrones de valencia (vec) de dicho elemento y cumpliendo así la regla (8-N).*

También hemos comprobado que los [ER] suelen coincidir con los del Grupo 14, como si una distribución de carga homogénea fuera un factor determinante de la estabilidad de la estructura. El análisis de la ocurrencia relativa de un [ER] dado, revela que los esqueletos del tipo IV-IV (diamante, silicio, blenda, wurtzita, PbO, SrAl₂, etc.) son muy comunes y la impresión percibida es que podría formularse una especie de “regla IV-IV” que podríamos enunciar así: *Si en una estructura dada, un par de especies atómicas completan un*

octete, éstas tratarán de formar un [ER] de los tetreles. Recordemos que este hecho es comúnmente admitido en los semiconductores binarios IV-IV, III-V y II-VI [16].

Esto equivale a afirmar que siempre que sea posible, un par de cationes tenderá a completar un octete y a adquirir una estructura del tipo IV-IV. Si el par de átomos no alcanza los 8 electrones, entonces, otros átomos de la estructura transferirán los electrones necesarios para completarlo. Esta transferencia de carga puede ocurrir con independencia del tipo de átomo que actúe como dador; incluso podría darse entre átomos de la misma especie, como ya hemos visto en Ni_2In o Na_2S . La subestructura [Ψ -NiSb] en Ni_2In , representada en la Figura 16.4b, es elocuente.

Desde esta perspectiva, los [ER] estarían formados por pseudo-átomos en el sentido original de Klemm, es decir, átomos que se comportan estructuralmente de acuerdo con su carga formal total y a los que se les denomina con el prefijo (Ψ). En consecuencia, a cualquier estructura se la puede identificar por una fórmula universal $D_n[\text{ER}]X_m$, donde D representa a los cationes dadores, [ER] los cationes aceptores - los cationes *ex-officio* de Parthé [42, 43]- y X son posibles aniones que compensen la carga.

Puesto que la identificación de la especie atómica en la que se localiza la carga transferida no es siempre fácil, es preferible referirnos al [ER] como a un todo y no a un determinado átomo o ión. Por ejemplo, si en el fosfuro Na_3P suponemos que 2 átomos de Na donan $2 e^-$ al grupo $[\text{NaP}]^{2-}$ este anión sería isoelectrónico con [AlP].

Sin embargo, Na_3P y AlP difieren en que AlP forma una estructura tipo ZnS mientras que Ψ -[AlP] en Na_3P forma capas tipo grafeno que también son características de los tetreles. Los cationes Na^+ se localizan en el espacio interlaminar, de forma que los compuestos podrían reformularse como $(\text{Na}^+)_2[\text{NaP}]^{2-}$ ($vec = 8$). Aunque la estructura tipo blenda no se estabiliza en Na_3P , sí ha sido observada en la fase cúbica a alta presión del análogo Na_3As [44]. Este arseniuro puede formularse como $[\text{Na}^+]_2[\text{NaAs}]^{2-}$ y contiene el esqueleto tipo blenda $[\text{NaAs}]^{2-} \equiv \Psi$ -[AlAs]. ¡El compuesto real AlAs es tipo blenda!

16.13. LAS ESTRUCTURAS DE KNaS Y CsLiSO_4 COMO EJEMPLO DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA ENTRE CATIONES

Los sulfuros y sulfatos dobles como KNaS [45], CsLiSO_4 [46] y el fosfato doble CsBePO_4 [47] tienen un gran interés porque en ellos se rompe la igual-

dad de los cationes M^+ respecto a los compuestos isoestructurales Na_2S , K_2SO_4 y Cs_2SO_4 . Puesto que CsLiSO_4 y CsBePO_4 son isoestructurales con $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ y Cs_2SO_4 , la transferencia de carga necesaria para formar esqueletos IV-IV se puede explicar mejor por la diferente electronegatividad de Cs y Li en CsLiSO_4 y las de Cs y Be en CsBePO_4 . En la referencia [48] se muestra la generalidad de este fenómeno en óxidos y sulfuros ternarios de metales alcalinos $MM'X$ ($X = \text{O}, \text{S}$) en los que el lector encontrará ejemplos de la aplicación del EZKC.

En CsLiSO_4 y CsBePO_4 la transferencia de carga no tiene que ocurrir entre átomos de la misma especie como en Na_2S . Puesto que los átomos de Li y Be son más electronegativos que el Cs, es de esperar que el electrón de valencia del Cs, transferido a los átomos de Li y Be, haga que éstos formen los esqueletos tetra-conectados con los átomos de S y P, respectivamente. Los átomos de Cs harían que los [ER] $[\text{LiS}]^-$ y $[\text{BeP}]^-$ se formularan como $\Psi\text{-}[\text{BeS}]$ (II-VI) o $\Psi\text{-}[\text{BP}]$ (III-V), según el EZKC.

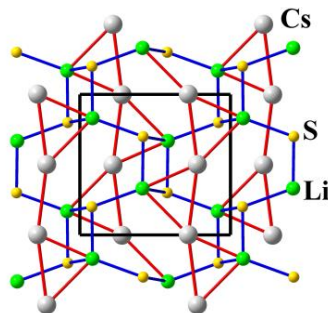


Figura 16.14. Estructura de CsLiSO_4 ($Pnma$) proyectada sobre el plano ab . Los cationes Cs: gris, Li: verde y S: amarillo, forman una estructura tipo cotunnita (líneas rojas). Los prismas trigonales los forman los átomos de Cs y Li (ver Figura 16.5). Las líneas azules conectan los átomos de Li y S que forman un esqueleto tetra-conectado como el de $[\text{Al}_2]^{2-}$ ($\Psi\text{-Si}_2$) en SrAl_2 (Figuras 14.7 y 5.2). Reproducido de Vegas y García-Baonza (2007) [16].

La estructura de CsLiSO_4 está representada en la Figura 16.14 en la que hemos diferenciado dos subestructuras: la primera, marcada con líneas rojas, conecta los átomos de Li (esferas verdes) y Cs (esferas grises) recuperando la clásica imagen de la anti-cotunnita: cadenas en *zigzag* de prismas trigonales centrados por átomos de S (amarillos). Frente a este patrón, hemos dibujado un segundo esqueleto formado por Li ($\Psi\text{-Be}$) (esferas verdes) y S (esferas amarillas) conectados con líneas azules. El resultado es un esqueleto tetra-conectado $\Psi\text{-}[\text{BeS}]$ no conocido entre las estructuras de los tetreles, pero recurrente en numerosas fases de Zintl, como por ejemplo en SrAl_2 (Capítulo 5; Figura 5.2a) y en la subred $[\text{AlSi}]^-$ en $\text{Rb}[\text{AlSiO}_4]$ (Figura 14.7a). Esta coin-

cidencia refuerza nuestra idea de que en CsLiSO_4 los átomos dadores son los átomos de Cs. De hecho la posición de los átomos de Cs coincide con la del átomo dador Na(1) en Na_2S (compárense las Figura 16.14 y 16.8b).

Volviendo de nuevo a Na_2S , si la transferencia de $\text{Na}(2) \rightarrow \text{Na}(1)$ permitió interpretar la subred tipo MnP (Figura 16.8), la transferencia opuesta $\text{Na}(1) \rightarrow \text{Na}(2)$ puede explicar el [ER] tetra-conectado similar al de Ψ -Si en la fase de Zintl SrAl_2 . El lector puede comprobar que las estructuras de los sulfuros dobles, como por ejemplo KNaS [48] y de CsBePO_4 permiten una interpretación similar. Tanto los átomos de K como los de Cs, que actúan como dadores, hacen que las subredes $[\text{NaS}]^-$ y $[\text{BeP}]^-$ formen esqueletos similares. Si las posiciones de los pares de átomos K-Na y Cs-Be estuvieran intercambiadas, entonces, las estructuras no cumplirían el ZKC, pues las transferencias de carga $\text{Be} \rightarrow \text{Cs}$ o $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ son más que discutibles.

16.14. LA ESTRUCTURA DE LiAlSe_2

En LiAlSe_2 , también estudiado en [48], la suma de los electrones de valencia es $1 (\text{Li}) + 3 (\text{Al}) + (2 \times 6) (\text{Se}_2) = 16 e^-$, cuyo promedio es de $4 e^-$ por átomo. Implicaría que todos los átomos, independientemente de su naturaleza, se comportaran como tetreles formando un esqueleto tipo wurtzita representado en la Figura 16.15a. Esto equivaldría a que los 4 electrones de los átomos de Li y de Al ($2 e^-$ por átomo) podrían formar con los $6 e^-$ de cada átomo de Se un compuesto II-VI (como en ZnS) capaz de construir el esqueleto tipo IV-IV.

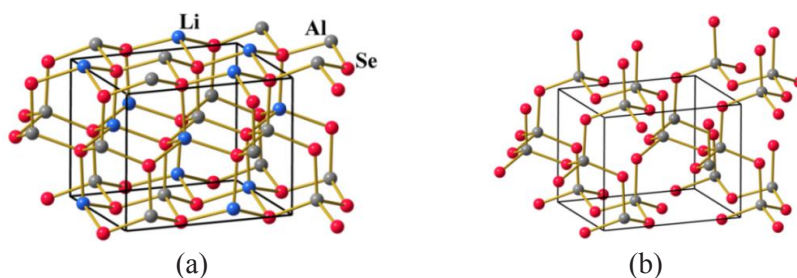


Figura 16.15. (a) Perspectiva de la estructura tipo wurtzita de LiAlSe_2 . Li: azul, Al: gris, Se: rojo. (b) Esqueleto del polianión de Zintl $[\text{AlSe}_2]^-$ tras eliminar los cationes Li^+ . El polianión consta de Ψ -Si tetra-conectado y de átomos de Se bi-conectados. Tanto el [ER] como el ZKC se satisfacen simultáneamente.

Una última interpretación, en el marco del EZKC, nos llevaría a considerar que el átomo de Li donara su e^- de valencia al átomo de Al, convirtiéndolo en Ψ -Si, produciendo un polianión de Zintl de fórmula $[\text{AlSe}_2]^- \equiv \Psi\text{-SiSe}_2$. De acuerdo con la regla 8-N, este esqueleto debería

estar formado por Si tetra-conectado y por átomos de Se bi-conectados, justo como aparece en la estructura representada en la Figura 16.15b donde los átomos de Li se han omitido. Lo importante es que LiAlSe_2 cumple los siguientes requisitos:

- 1) El [ER] esta tetra-conectado (tipo wurtzita) [16].
- 2) El polianión $[\text{AlSe}_2]^-$ satisface el ZKC

Para lograr estos requisitos, los átomos de Li deben situarse en un lugar tal que puedan contribuir al esqueleto IV-IV y a inducir la formación del polianión $[\text{AlSe}_2]^-$ con sus requeridas conectividades.

Nuestra conclusión es que tanto el ZKC como el análisis de las posiciones que ocupa cada átomo en una estructura, convergen en la idea de que, en una estructura dada, los cationes tratan de estabilizar el mayor número posible de esqueletos del Bloque p y que, en la mayoría de los casos, el [ER] reproduce estructuras del Grupo 14, como fue advertido en [16] y posteriormente en [29].

RESUMEN

Dos de las más importantes conclusiones que podemos extraer de los trabajos considerados en este libro son que “*las estructuras parecen estar gobernadas por los esqueletos catiónicos*” y que el EZKC puede dar cuenta de las estructuras de muchos compuestos. Los Capítulos dedicados a los aluminatos y silicatos han demostrado esta conclusión. En este Capítulo intentamos demostrar que el ZKC es susceptible de ser extendido a otros compuestos, convirtiéndose en una herramienta crucial para comprender las estructuras, es decir, el ZKC *podría ser más general de lo esperado*. La nueva extensión parece prometedora si aceptamos una premisa adicional: *En cualquier cristal, la transferencia de electrones también puede ocurrir entre cationes, incluso aunque los cationes sean de la misma especie*. El análisis estructural de varios cientos de compuestos, nos ha llevado a la conclusión de que en la mayoría de los compuestos, los esqueletos catiónicos estuvieran restringidos a un pequeño número de tipos estructurales. Estas estructuras, llamadas “esqueletos recurrentes” (ER) o “esqueletos preferidos” (EP) son también adoptados por aleaciones –ya sean binarias o ternarias–, así como por las subestructuras catiónicas de los óxidos. Esta observación condujo a dos importantes conclusiones: 1) En los óxidos analizados, incluso en compuestos cuaternarios como $A_a B_b C_c O_x$, dos de los cationes constituyentes formaban esqueletos (ER) isoestructurales con

aleaciones binarias conocidas, 2) En otros casos, los ER de los elementos del Bloque *p* muestran una especial preferencia por las estructuras de los tetraedros. Sin embargo, el hecho más inesperado fue que las subestructuras catiónicas de dichos óxidos ($A_aB_bC_cO_x$), así como las de las aleaciones de fórmula $A_aB_bC_c$ satisfacen el ZKC. Este hecho ocurre no solo cuando las subestructuras $A_aB_bC_c$ coinciden tanto en la aleación como en el óxido - el mencionado caso de *las aleaciones reales rellenas de oxígeno* - sino también cuando las composiciones difieren. Entre los primeros podemos mencionar Ca_2Si , Na_2S y Mn_2Ge y sus respectivos óxidos Ca_2SiO_4 , $I-Na_2SO_4$ y Mn_2GeO_4 . Entre los segundos, podemos citar aleaciones como Co_2Si , Ni_2In , $LiMgP$, etc. Cada compuesto puede descomponerse en la suma de dos componentes: *una de las especies atómicas (D) causa la estabilización de un esqueleto recurrente (ER) que cumple el ZKC*. Este modelo será aplicado a compuestos tales como Ni_2In , $CsLiSO_4$, *petalite* ($LiAlSi_4O_{10}$), $LiAlSe_2$ y Co_2Si entre otros.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Thom R. and Noël E. (1991) *Prédire n'est pas expliquer*. 2ème Éd. Éditions Eshel: Paris.
- [2] White T. J. and Hyde B.G. (1983) A description of the leucophoenicite family of structures and its relation to the humite family. *Acta Cryst. B* **39**, 10-17. <https://doi.org/10.1107/S0108768183001950>
- [3] O'Keeffe M. and Hyde B.G. (1985) An alternative approach to non-molecular crystal structures with emphasis on the arrangements of cations. *Struct. Bond.* **61**, 77-144. <https://doi.org/10.1007/BFb0111193>
- [4] Borisov S.V. (1992) Crystalline State. *J. Struct. Chem.* **33**, 871-877. <https://doi.org/10.1007/BF00745609>
- [5] Ilyushin G.D., Blatov V.A. and Zakutkin Yu.A. (2004) Orthotetrahedral crystal structures $M_y(TO_4)_z$ (T = Si, Ge, P, As, S, Se, Cl, Br, I): geometrical-topological analysis, quasi-binary representation, and comparison with the A_yX_z compounds by the method of coordination sequences *Z. Kristallogr.* **219**, 468-478.
- [6] Blatov V.A. and Peskov M.V. (2006) A comparative crystallochemical analysis of binary compounds and simple anhydrous salts containing pyramidal anions LO_3 (L = S, Se, Te, Cl, Br, I). *Acta Cryst. B* **62**, 457-466. <https://doi.org/10.1107/S0108768106011207>

- [7] Blatov, V. A., Shevchenko, A. P., and Proserpio, D. M. (2014). Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth & Design* **14**, 3576-3586. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
- [8] Marcano C.M., Rasines I., Vegas A. and Otero-Díaz L.C. (1987) Crystal growth and crystal structure of $Gd_3Sb_5O_{12}$. A new relation between the c.c.p. and the Mn_5Si_3 and apatite structures. *Z. anorg. allg. Chem.* **555**, 176-182. Correction: *ibid* (1988) **561**, 192-192.
- [9] Vegas A. (2000) Cations in Inorganic Solids. *Crystallogr. Rev.* **7**, 189-283. <https://doi.org/10.1080/08893110008044245>
- [10] Vegas A. and Martínez-Cruz L.A. (1995) A study of cation arrays in MB_2 , MB_4 and MB_6 borides. Part II. Cluster formation and bonding aspects. *Z. Kristallogr.* **210**, 581-584.
- [11] Vegas A. and Mattesini M. (2010) Towards a generalized vision of oxides: Disclosing the role of anions and cations in determining unit cell dimensions. *Acta Cryst. B* **66**, 338-349. <https://doi.org/10.1107/S0108768110013200>
- [12] Santamaría-Pérez D. and Vegas A. (2003) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. I. The structures of ternary aluminates. *Acta Cryst. B* **59**, 305-323. <https://doi.org/10.1107/S0108768103005615>
- [13] Hoffmann R. (1989) Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures, Wiley: New York.
- [14] Kauzlarich S.M. (1996) Transition Metals Zintl Compounds. In *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions*, Chapter 6, S. M. Kauzlarich, Ed. VCH: New York.
- [15] Karpov A., Nuss J., Wedig U. and Jansen M. (2004) Covalently Bonded [Pt]-Chains in BaPt: Extension of the Zintl-Klemm Concept to Anionic Transition Metals? *J. Amer. Chem. Soc.* **126**, 14123-14128. <https://doi.org/10.1021/ja0401186>
- [16] Vegas A. and García-Baonza V. (2007) Pseudoatoms and Preferred Skeletons in Crystals. *Acta Cryst. B* **63**, 339-345. <https://doi.org/10.1107/S0108768107019167>
- [17] Hoffmann R.-D. and Pöttgen R. (2001) AlB_2 -related intermetallic compounds – a comprehensive view based on group-subgroup relations. *Z. Kristallogr.* **216**, 127-145.

- [18] Léger J.M., Haines J., Atouf A., Schulte O., and Hull S. (1995) Highpressure X-ray- and neutron-diffraction studies of BaF_2 : An example of a coordination number of 11 in AX_2 compounds. *Phys. Rev. B* **52**, 13247-13256. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.13247>
- [19] Vegas A., Grzechnik A., Syassen K., Loa I., Hanfland M. and Jansen M. (2001) Reversible phase transitions in Na_2S under pressure: a comparison with the cation array in Na_2SO_4 . *Acta Cryst. B* **57**, 151-156. <https://doi.org/10.1107/S0108768100016621>
- [20] Toman K. (1952) The structure of Ni_2Si . *Acta Cryst.* **5**, 329-331. <https://doi.org/10.1107/S0365110X52001003>
- [21] Zheng C. and Hoffmann R. (1989) Conjugation in the 3-connected net: the aluminium diboride and thorium disilicide structures and their transition-metal derivatives. *Inorg. Chem.* **28**, 1074-1080. <https://doi.org/10.1021/ic00305a015>
- [22] Zagorac D., Schön J.C., Zagorac J. and Jansen M. (2014) Prediction of structure candidates for zinc oxide as a function of pressure and investigation of their electronic properties. *Phys. Rev. B* **89**, 075201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.075201>
- [23] Sommer H. and Hoppe R. (1977) Die Kristallstruktur von Cs_2S . Mit einer Bemerkung über Cs_2Se , Cs_2Te , Rb_2Se und Rb_2Te . *Z. anorg. allg. Chem.* **429**, 118- 130. <https://doi.org/10.1002/zaac.19774290116>
- [24] Vegas A., Grzechnik A., Hanfland M., Mühle C. and Jansen M. (2002). Antifluorite to Ni_2In -type transition in K_2S at high pressures. *Solid State Sci.* **4**, 1077-1081. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)01360-2](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)01360-2)
- [25] Mittendorf H. (1965) Röntgenographische und optische Untersuchungen auf gedampfter Schichten aus Erdalklichalkogenide. *Z. Phys.* **183**, 113-129. <https://doi.org/10.1007/BF01380788>
- [26] Tinkham M.L. and Dye J.L. (1985) First observation by potassium-39 NMR of K^- in solution and in crystalline potassides. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6129-6130. <https://doi.org/10.1021/ja00307a063>
- [27] Terskish V.V., Moudrakovski I.L., Ratcliffe C.I. and Ripmeester J.A. (2001) Alkali metal loaded zeolite LiA: Evidence for highly symmetrical Rb^- and K^- . *J. Amer. Chem. Soc.* **123**, 2891-2892. <https://doi.org/10.1021/ja0038575>

- [28] Nakayama H., Klug D. D., Ratcliffe, C.I. and Ripmeester J.A. (1994) ^{23}Na MAS NMR Evidence for a New Sodium Cluster and Na^{\cdot} in Metal-Loaded Zeolites. *J. Amer. Chem. Soc.* **116**, 9777-9778. <https://doi.org/10.1021/ja00100a064>
- [29] Vegas A., Martin R. L. and Bevan D. J. M. (2009) Compounds with a 'stuffed' anti-bixbyite-type structure, analysed in terms of the Zintl-Klemm and coordination-defect concepts. *Acta Cryst. B* **65**, 11-21. <https://doi.org/10.1107/S010876810803423X>
- [30] Miller G.J. (1996) Structure and Bonding at the Zintl Border. In: Kauzlarich S.M. (ed) Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions. Chapter 1, VCH: New York.
- [31] Kandpal H. Ch., Felser C. and Seshadri R. (2006) Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 776-785. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/5/S02>
- [32] Bende D., Wagner F.R. and Grin Yu. (2015) 8-N Rule and Chemical Bonding in Main-Group MgAgAs-Type Compounds. *Inorg. Chem.* **54**, 3970-3978. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00135>
- [33] Seifert-Lorenz K. and Hafner J. (2002) Crystalline intermetallic compounds in the K-Te system: The Zintl-Klemm principle revisited. *Phys. Rev. B* **66**, 094105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094105>
- [34] Hönle W. (1993) Single-crystal structure refinement of LiZnAs . *Z. Naturforsch. B* **48**, 683-684. <https://doi.org/10.1515/znb-1993-0518>
- [35] Liebau F. (1961) Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $\text{Am}(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. III. Zur Kristallstruktur von Petalit, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. *Acta Cryst.* **14**, 399-406. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61001327>
- [36] Cartz L., Srinivasa S.R., Riedner R.J., Jorgensen J.D. and Worlton T.G. (1979) Effect of pressure on bonding in black phosphorus. *J. Chem. Phys.* **71**, 1718-1721. <https://doi.org/10.1063/1.438523>
- [37] Pertlik F. (1978) Verfeinerung der Kristallstruktur des Minerals Claudetit, As_2O_3 ("Claudetit I"). *Monatsh. Chem.* **109**, 277-282. <https://doi.org/10.1007/BF00906344>
- [38] Isea R. and Vegas A. (1995) Distribution des distances Me-Me (Me=Mg, Ca, Sr) dans leurs composés. Distribution of the Me-Me distances (Me=Mg, Ca, Sr) in their compounds *C.R. Acad. Sci. Série II*, **320**, 397-402.

- [39] Isea R., Vegas A. and Ramos-Gallardo A. (1998) Distribution of the M-M distances in the Oxides of the Group 13 Elements and their spinels and delafossites. *Acta Cryst. B* **54**, 35-40. <https://doi.org/10.1107/S0108768197012068>
- [40] Vegas A. and Isea R. (1998) Distribution of the M-M Distances in the Rare Earth Oxides. *Acta Cryst. B* **54**, 732-740. <https://doi.org/10.1107/S0108768198003759>
- [41] Vegas A. (2011) FeLi[PO₄]: Dissection of a Crystal Structure; The Parts and the Whole. *Struct. Bond.* **138**, 67-91. https://doi.org/10.1007/430_2010_35
- [42] Parthé E. and Engel N. (1986) Relations between tetrahedron connections and compositions for structures with tetrahedral anion complexes. *Acta Cryst. B* **42**, 538-544. <https://doi.org/10.1107/S0108768186097732>
- [43] Parthé E. and Chabot B. (1990) Classification of structures with anionic tetrahedron complexes using valence-electron criteria. *Acta Cryst. B* **46**, 7-23. <https://doi.org/10.1107/S0108768189008074>
- [44] Beister H.J., Syassen K. and Klein J. (1990) Phase transition of Na₃As under pressure. *Z. Naturforsch. B* **45**, 1388-1392. <https://doi.org/10.1515/znb-1990-1007>
- [45] Sabrowsky H., Thimm A., Vogt P. and Harbrecht B. (1987) Kaliumnatriumsulfid KNaS, ein neues Interalkalimetallsulfid. *Z. anorg. allg. Chem.* **546**, 169-176. <https://doi.org/10.1002/zaac.19875460318>
- [46] Kruglik A. I., Simonov M. A., Zhelezin E. P. and Belov N. V. (1979) Crystal structure of phases I and III of cesium lithium sulfate. In *Soviet Physics Doklady* **24**, 596-599.
- [47] Masse R. and Durif A. (1988) Contribution to the crystal chemistry of $M^I M^II PO_4$ monophosphates ($M^I = K, Rb, Cs$; $M^{II} = Be$). *J. Solid State Chem.* **73**, 468-472. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90132-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90132-6)
- [48] Vegas A. (2012) On the charge transfer between conventional cations: the structures of ternary oxides and chalcogenides of alkali metals. *Acta Cryst. B* **68**, 364-377. <https://doi.org/10.1107/S0108768112021234>

17

CAPÍTULO 17.
La sencillez de las estructuras complejas

17.1. ESTRUCTURAS SIMPLES SUBYACEN EN ORDENAMIENTOS COMPLEJOS

Existen compuestos con fórmulas sencillas que ocasionalmente poseen estructuras muy complejas. En ausencia de modelos racionales o, incluso, en ausencia de relaciones estructurales con otros patrones más simples, las estructuras intrincadas se han descrito con el ambiguo modelo de sólo estar constituidas “*por aniones y cationes*”. Entre ellos cabe citar fases de Zintl $\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$ o $\text{Cs}_6[\text{InAs}_3]$ [1-3] o compuestos con estructuras más compactas. De estos últimos podemos mencionar las bixbyitas (Mn_2O_3) y $(\text{RE})_2\text{O}_3$, las anti-bixbyitas Mg_3N_2 , Zn_3P_2 [4] y Ca_3N_2 [5] así como las anti-bixbyitas rellenas Li_3AlN_2 , Li_3GaN_2 [6] o Li_3ScN_2 [7].

Cuando estos compuestos se analizan bajo la visión clásica de cationes y aniones (Sc^{3+} , Li^+ , In^{3+} , N^{3-} , O^{2-} , etc.) la aparente simplicidad del ordenamiento de sus iones constituyentes esconde, sin embargo, una gran complejidad. Así, en las fases de Zintl $\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$ y $\text{Cs}_6[\text{InAs}_3]$, la aplicación del ZKC ha permitido racionalizar la existencia de los grupos $[\text{SiP}_3]^{5-}$ y $[\text{InAs}_3]^{5-}$ [1-3]. Por su parte, en las bixbyitas, su estudio se ha limitado al reconocimiento de ciertas relaciones topológicas: las bixbyitas se han visto como fluoritas con defectos mientras que las bixbyitas rellenas se han descrito como superestructuras de la fluorita.

Sin embargo, el conocimiento parcial de éstas y otras familias de compuestos, esconden hechos que sólo se pueden descubrir cuando las estructuras se analizan a la luz de conceptos más avanzados. Como ya hemos mencionado a lo largo de este texto, el Concepto de Zintl-Klemm Extendido (EZKC) [8, 9] ha permitido comprender mejor muchas estructuras y, por ello, en este Capítulo vamos a aplicarlo a varias estructuras complejas.

17.2. COMPUESTOS CON UNIDADES ISOESTRUCTURALES CON EL ANIÓN CO_3^{2-}

17.2.1. La estructura de la fase de Zintl $\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$

$\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$ es una fase de Zintl cuyos grupos $[\text{SiP}_3]$ forman unidades triangulares planas, isoestructurales con el anión $[\text{CO}_3]^{2-}$ [10]. La estructura ($Pnma$; $Z = 4$) ya fue descrita brevemente en el Capítulo 5 y está proyectada

sobre el plano ac en la Figura 17.1 tal como fue descrita originalmente [10]. La celdilla unidad contiene 5 átomos de Cs cristalográficamente independientes, todos ellos situados a $y = 1/4, 3/4$. Los compuestos Cs_5SiAs_3 , Cs_5GeP_3 y Cs_5GeAs_3 son isoestructurales.

La estructura consta de grupos o bloques de cuatro prismas trigonales de átomos de Cs. Uno de esos bloques fue denominado como “Bloque **B**” en la parte baja de la Figura 5.5. Los grupos de 4 prismas se conectan entre sí mediante aristas comunes perpendiculares al plano de proyección, dando lugar a “*bloques ondulados*” que se extienden a lo largo del eje a . Los bloques ondulados adyacentes están desplazados uno respecto a otro por una distancia de $b/2$ ($\Delta y = 3/4 - 1/4$) siendo b el eje de proyección.

Cada uno de los 4 prismas de Cs_6 está centrado por uno de los elementos del Bloque p : el prisma central, por el átomo de Si (esferas grises) y los 3 prismas circundantes por los 3 átomos de P (esferas púrpura) en la Figura 17.1.

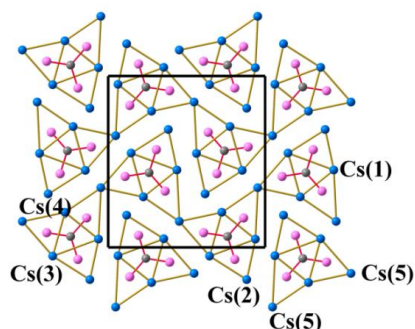


Figura 17.1. Estructura de Cs_5SiP_3 ($Pnma$) proyectada en el plano ac . Está formada por átomos de Cs y por grupos planos SiP_3 , isoestructurales con el anión CO_3^{2-} . Cs: azul, Si: gris, P: púrpura. Los átomos de Si ocupan el prisma central de Cs_6 . Los átomos de P centran los 3 prismas exteriores. Estos grupos de 4 prismas (denominados B), condensan formando bloques *ondulados* a lo largo del eje horizontal a . Las *ondas* adyacentes están desplazadas unas respecto a otras $b/2$ (b es el eje de proyección).

Los átomos de Si y P se enlazan generando grupos triangulares planos SiP_3 que satisfacen el ZKC. Así, la transferencia de $5 e^-$ de los átomos de Cs a los átomos de Si y P, convierte a las unidades planas en aniones $[\text{SiP}_3]^{5-}$. Tres de las 5 cargas en $[\text{SiP}_3]^{5-}$ transforman los 3 átomos de P $\rightarrow \text{P} \equiv \Psi\text{-S}$ de forma que el anión $[\text{SiP}_3]^{5-}$ equivaldría a un pseudo-anión $[\Psi\text{-SiS}_3]^{2-}$, isoelectrónico e isoestructural con los aniones de la serie BO_3^{3-} , CO_3^{2-} y NO_3^- , todos ellos con 24 electrones de valencia.

Esta interpretación se fundamenta en que los mismos grupos $[\text{SiSi}_3]^{8-} \equiv [\Psi\text{-SiS}_3]^{2-}$ se han encontrado en la fase de Zintl $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ y en el homólogo $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ [11] y es aceptable en el sentido de que explica la planaridad de los aniones $[\Psi\text{-SiS}_3]^{2-}$. Aunque ya fueron analizados en el Capítulo 5 (Figura 5.6), estos compuestos encierran otras complejidades inesperadas cuya naturaleza va a servir para probar la fortaleza del Concepto de Zintl-Klemm Extendido (EZKC) [8, 12].

17.2.2. Descripción alternativa: La subyacente estructura tipo cotunnita

Si suponemos que los átomos de Cs1, Cs3 y Cs4, que forman los prismas trigonales centrales $[\text{Cs}_6\text{Si}]$, transfieren sus electrones de valencia a los 3 átomos de P, estos se convierten en $\Psi\text{-S}$, de forma que el compuesto puede reformularse como $[\text{Cs}^+]_3[\text{Cs}_2][\text{SiP}_3]^{3-} \equiv [\text{Cs}^+]_3[\text{Cs}_2][\Psi\text{-SiS}_3]$. Si ahora, eliminamos esos 3 átomos en la Figura 17.1, y conectamos los otros dos átomos de Cs2 y Cs5 uniendo los vértices externos de los Bloques “B”, entonces, obtenemos los triángulos grandes de la Figura 17.2a. En realidad, las nuevas figuras son prismas trigonales de gran tamaño que albergan los grupos planos $[\Psi\text{-SiS}_3]$. La estequiometría de esta estructura parcial sería por tanto $\Psi\text{-Cs}_2[\text{SiS}_3]$.

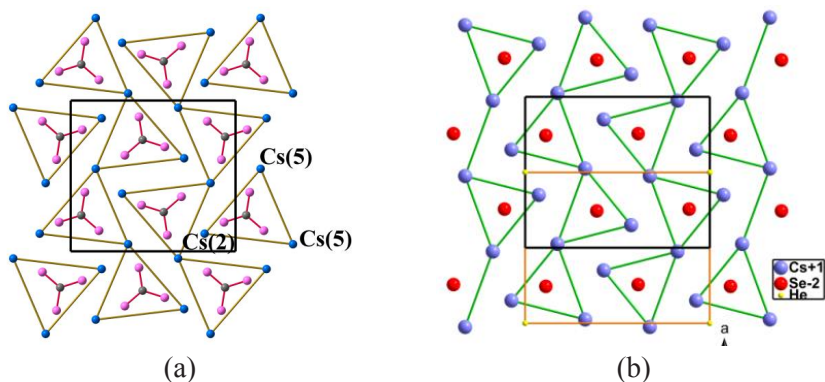


Figura 17.2. (a) Proyección de la estructura de $\text{Cs}_3[\text{SiP}_3]$ girada 90° en sentido contrario a las agujas del reloj, respecto a la representada en la Figura 17.1. Los átomos de Cs1, Cs3 y Cs4 se han omitido para resaltar la estructura parcial $\text{Cs}_2(\text{SiP}_3)^{3-}$. Los prismas grandes quedan centrados por los grupos $\text{SiP}_3 \equiv \Psi\text{-SiS}_3$. Cs: azul, Si: gris, P: púrpura. (b) La estructura ($Pnma$) tipo cotunnita (PbCl_2) de Cs_2Se que muestra su semejanza con la de (a). En Cs_2Se , el origen está desplazado $a/2$ con respecto a la de $\text{Cs}_2(\text{SiP}_3)^{3-}$ en (a). Por ello, en la parte inferior de (b) se ha dibujado una nueva celdilla (color naranja) con su origen desplazado para hacerla coincidir con la representada en (a). Cs: azul, Se: rojo.

La Figura 17.2a debería sernos familiar pues es una variante de la estructura cotunnita una de las cuales, la de Cs_2Se , se ha representado en la Figura 17.2b, motivo recurrente a lo largo del texto en Ca_2Si , Na_2S , K_2S , Co_2Si y Cs_2Se .

17.2.3. Las similitudes estructurales de $\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$, $\text{Cs}_2(\text{CO}_3)$ y $\text{Cs}_2(\text{SO}_4)$

La importancia de la similitud entre $\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$ y Cs_2Se radica en que tanto el grupo $[\text{SiP}_3]^{3-} \equiv \Psi\text{-SiS}_3$ en $\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$ como el átomo de selenio en Cs_2Se , juegan un papel semejante en la formación de la estructura, un comportamiento que puede atribuirse a que ambos deben tener el mismo número de electrones de valencia. Aunque el átomo de Se posee $6 e^-$ y el átomo de Si solo 4, los enlaces covalentes Si-P, en los grupos SiP_3 , incrementarían la carga sobre el átomo de Si hasta $\sim 6 e^-$ justificando así su semejanza estructural.

No obstante, la clave para interpretar esta semejanza nos la proporciona el compuesto Cs_2CO_3 [13] y su análogo K_2CO_3 . Ambas estructuras (Figura 17.3a), respectivamente, son distorsiones monoclinicas ($P2_1/c$) de la anti-cotunnita ($Pnma$) de Cs_2Se así como de la estructura parcial $[\text{Cs}_2\text{SiP}_3]$ en Cs_5SiP_3 (Figura 17.2) Las similitudes pueden extenderse al esqueleto catiónico de $\text{Cs}_2(\text{SO}_4)$ representado en la Figura 17.3b.

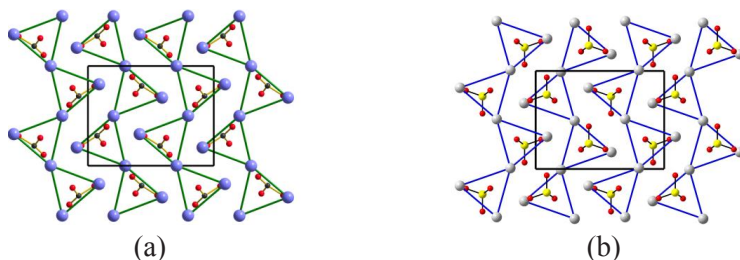


Figura 17.3. (a) Proyección en el plano bc de la estructura de $\text{Cs}_2(\text{CO}_3)$, isoestructural con $\text{K}_2(\text{CO}_3)$. Cs: azul, C: negro, O: rojo. (b) Proyección de la estructura de Cs_2SO_4 . Cs: gris, S: amarillo, O: rojo. En ambos compuestos, los átomos de Cs forman un esqueleto similar al de Cs_2Se en la Figura 17.2b.

Hay que subrayar que tanto en la estructura de Cs_5SiP_3 como en la de $\text{Cs}_2(\text{CO}_3)$, los prismas trigonales están centrados por los respectivos grupos isoelectrónicos $[\Psi\text{-SiS}_3]$ y $[\text{CO}_3]$. Aunque la orientación de los grupos triangulares difiere en ambos compuestos, lo importante es que sus respectivos grupos $[\Psi\text{-SiS}_3]$ y $[\text{CO}_3]$ originan la misma estructura. La semejanza es más evidente si consideramos las subredes Cs_2C y Cs_2Si . Es posible que el hecho de que los átomos constituyentes de ambos grupos triangulares, (Si/C y S/O) pertenezcan a los mismos grupos de la Tabla Periódica de los Elementos sea un factor determinante.

Podemos concluir diciendo que en Cs_5SiP_3 , el ZKC no sólo explica la formación de los grupos SiP_3 sino que también da cuenta de que, en la subestructura $\text{Cs}_2(\text{SiS}_3)$, expresable como $(\text{Cs}^+)_2[\text{SiS}_3]^{2-}$, el anión $[\text{SiS}_3]^{2-}$ se comporta como los aniones isoelectrónicos $(\text{CO}_3)^{2-}$ dando lugar a estructuras análogas a las de los respectivos carbonatos. *Lo importante es, sin embargo, que las estructuras complejas, como la de Cs_5SiP_3 (Figura 17.1) puedan reducirse a la simplicidad de una estructura anti-cotunnita.* Tres átomos de Cs (Cs1, Cs3 y Cs4) inducen la formación de $\text{Cs}_2(\text{SiS}_3)$ y cuando los inductores son eliminados virtualmente, la estructura inducida aparece con toda nitidez.

17.2.4. La descripción clásica de la estructura de $\text{Cs}_6[\text{SiAs}_3]$

$\text{Cs}_6[\text{InAs}_3]$ es otra fase de Zintl que contiene unidades planas $[\text{InAs}_3]$ comparables al grupo $[\text{CO}_3]$ [14]. Su estructura esta relacionada con la de $\text{Cs}_5[\text{SiP}_3]$. En este caso, el átomo de In hace necesario un electrón adicional para convertir el grupo $[\text{InAs}_3] \rightarrow \Psi\text{-}[\text{SnSe}_3]$, isoelectrónico con $\Psi\text{-}[\text{SiS}_3]$.

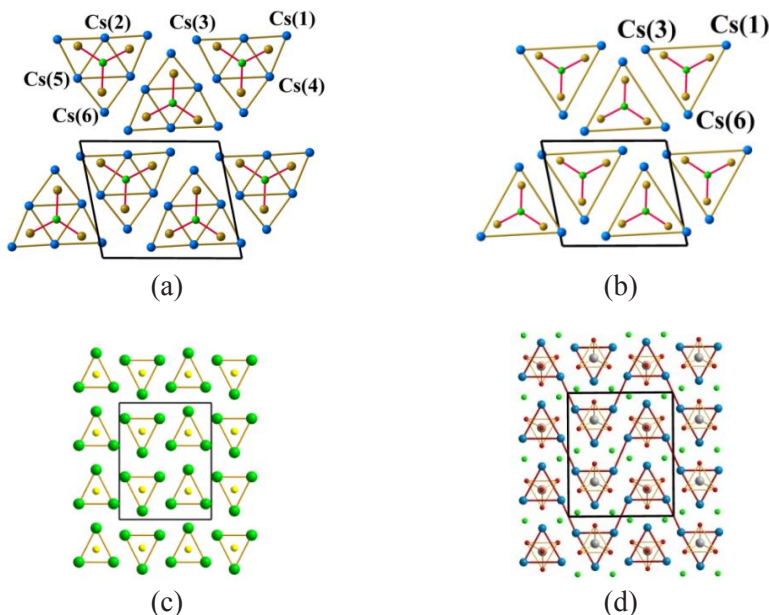


Figura 17.4. (a) Estructura de Cs_6InAs_3 proyectada sobre el plano ac . Los átomos de Cs (azul) forman grandes prismas trigonales compuestos por condensación de 4 prismas menores. Cada uno de ellos está centrado por uno de los cuatro átomos del grupo InAs_3 . In: verde; Sn: ocre. (b) La misma proyección tras eliminar los átomos de Cs(2), Cs(4) y Cs(5) que inducen la formación de la subestructura $\text{Cs}_3[\Psi\text{-SnSe}_3]$ que es una distorsión del tipo Re_3B (c) y similar a la de la norbergita $\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$ representada en (d).

El electrón adicional lo proporciona un nuevo átomo de Cs que no solo sirve para transformar el átomo de In en Ψ -Sn sino también para romper las conexiones entre los *grandes prismas triangulares* de la Figura 17.1. El patrón de la Figura 17.4a muestra que los Bloques B de la Figura 5.5 se han separado. El prisma central está ocupado por el átomo de In y los tres prismas externos por los tres átomos de As. *Los prismas grandes* están ahora centrados por grupos planos $[\text{InAs}_3]$.

Si admitimos que los 3 átomos Cs(2), Cs(4) y Cs(5) son los que convierten $[\text{InAs}_3] \rightarrow \Psi\text{-}[\text{SnSe}_3]$ y los eliminamos virtualmente de la Figura 17.4a, obtenemos el patrón de la Figura 17.4b en donde los átomos de Cs(1), Cs(3) y Cs(6) forman los grandes prismas aislados centrados por los grupos $\Psi\text{-}[\text{SnSe}_3]$.

17.2.5. La estructura subyacente del tipo Re_3B

De acuerdo con la estequiometría $\text{Cs}_3[\Psi\text{-SnSe}_3]$, la estructura resultante es una distorsión de la de Re_3B , representada en la Figura 17.4c. y que fue usada en el Capítulo 6 para describir la subred $[\text{Mg}_3\text{Si}]$ en $\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$ (norbergita), reproducida en la Figura 17.4d. Por otro lado, si en la Figura 17.4b, eliminamos los átomos *inductores* Cs(2), Cs(4) y Cs(5) se desvela la estructura *inducida* tipo Re_3B .

17.3. LA ESTRUCTURA ANTI-BIXBYITA (Mg_3N_2) Y SU VARIANTE RELLENA (Li_3ScN_2)

El mineral bixbyita Mn_2O_3 es el prototipo de una estructura cúbica ($Ia\bar{3}$) que se describe tradicionalmente como una fluorita con defectos. Compuestos isoestructurales son In_2O_3 , Tl_2O_3 , los óxidos cúbicos $\text{C}(\text{RE})_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ln}$) y oxinitruros como Zr_2ON_2 . La anti-estructura se encuentra en los nitruros y fosfuros M_3N_2 ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}$ y Ca).

17.3.1. Descripción clásica de la bixbyita como una fluorita con vacantes

La relación de $\text{C-Sc}_2\text{O}_3$ con la fluorita es directa, si comparamos la estructura anti-fluorita Li_2O representada en la Figura 17.5a, con 1/8 de la celdilla unidad de la bixbyita Sc_2O_3 que se ha representado en la Figura 17.5b. La subestructura fcc de aniones O^{2-} en Li_2O (esferas rojas en la Figura 17.5a) tiene los $2n$ huecos tetraédricos ocupados por los cationes Li^+ (esferas grises). La estructura resultante está formada por cubos Li_8 ocupados de forma alterna por átomos de O.

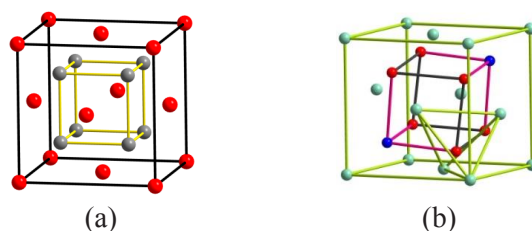


Figura 17.5. (a) Estructura anti-fluorita de Li_2O . El ordenamiento fcc de O (rojo) tiene todos los huecos tetraédricos ocupados por átomos de Li (gris). (b) $1/8$ de la celda unidad de la bixbyita Sc_2O_3 . La red fcc distorsionada de Sc (gris) tiene $3/4$ partes de los tetraedros ocupados por átomos de O (rojo) y $1/4$ de ellos vacantes (esferas azules). Uno de los tetraedros $[\text{OSc}_4]$ se ha resaltado en la parte inferior.

Por el contrario, en la bixbyita Sc_2O_3 (Figura 17.5b), los átomos de Sc forman una superestructura distorsionada de un red fcc cuya celdilla unidad ($a = 9.96 \text{ \AA}$) dobla la de la fluorita, tal como vimos en el Capítulo 6 (Figura 6.11). En Sc_2O_3 sólo $3/4$ de los huecos tetraédricos están ocupados por anions O^{2-} de forma que el compuesto puede formularse como una fluorita con defectos $\text{M}_2[\text{X}_3\Box]$ donde el símbolo \Box representa los tetraedros vacíos. En la Figura 17.5b se ha representado uno de los 8 cubos distorsionados que forman la celdilla unidad de Sc_2O_3 . Las esferas rojas representan los átomos de O y las esferas azules las posiciones vacantes.

Tabla 17.1. Datos estructurales de las anti-fluorita, bixbyita y bixbyita rellena, Li_2O , Mg_3N_2 y Li_3ScN_2 , respectivamente.

Datos	Fluorita	Anti-Bixbyita	Anti-Bixbyitas rellenas
Fórmula	Li_2O (Li_4O_2)	$[\text{Mg}_3\Box]\text{N}_2$	$[\text{Li}_3\text{Sc}]\text{N}_2$, $[\text{Li}_3\text{Al}]\text{N}_2$
S. G.	$Fm\bar{3}m$	$Ia\bar{3}$	$Ia\bar{3}$
a (Å)	4.62	9.96	10.04
X	O en $4a$ (0, 0, 0)	N en $48e$ (x, y, z)	N en $48e$ (x, y, z)
$M(1)$	Li en $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$)	Mg(1) en $8a$ (0, 0, 0)	Li(1) en $8a$ (0, 0, 0)
$M(2)$	—	Mg(2) en $24d$ ($x, 0, 1/4$)	Li(2) en $24d$ ($x, 0, 1/4$)
Vacantes	—	\Box en $16c$ (x, x, x) ($x = 0.11$)	Sc, Al en $16c$ (x, x, x)

En las anti-fluoritas Li_2O , Na_2O , etc. los cationes Li o Na ocupan los $2n$ tetraedros de un ordenamiento *regular* fcc de átomos de O. Paralelamente, en las anti-bixbyitas, Mg_3N_2 o Ca_3N_2 , los átomos de N forman la superestructura *irregular* fcc y los cationes Mg o Ca ocupan las $3/4$ partes de los tetraedros. Por tanto, una celdilla bixbyita contiene 8 celdas unidad de una fluorita con vacantes. Su distorsión rebaja la simetría de $Fm\bar{3}m$ en CaF_2 a $Ia\bar{3}$ en Mg_3N_2 .

Los datos estructurales están recogidos en la Tabla 17.1 que incluye a las anti-bixbyitas rellenas Li_3AlN_2 y Li_3ScN_2 .

17.3.2. Las bixbyitas rellenas

Las bixbyitas rellenas están recogidas en la Tabla 17.2. Cuando estos compuestos fueron estudiados por Bevan y Martin [15] observaron que en las bixbyitas, por ejemplo Sc_2O_3 , las 16 vacantes, $\frac{1}{4}$ de los huecos tetraédricos del ordenamiento fcc de Sc (esferas azules en la Figura 17.5b) corresponden a la posición 16c del grupo espacial $Ia\bar{3}$ como se muestra en la Tabla 1. Cuando las 16c posiciones equivalentes se enlazan, se obtiene el patrón representado en la Figura 17.7a. En un trabajo posterior [16] se constató que ese patrón tenía todo el sentido físico cuando las vacantes de la bixbyita se ocupaban con ciertas especies atómicas y más aún cuando la estructura resultante se analizaba a la luz del EZKC. La nueva visión de las estructuras desveló nuevos fenómenos que describiremos a continuación.

Tabla 17.2. Lista de compuestos con estructura tipo anti-bixbyita rellena. Los que cristalizan en el S.G. $Ia\bar{3}$ mantienen la simetría de la bixbyita misma (Mn_2O_3). Los elementos que rellenan la estructura ocupan la posición 16c de $Ia\bar{3}$. $\text{Li}_6[\text{Li},\text{V}]_4\text{N}_4$ cristaliza en el subgrupo $Pa\bar{3}$ y mantiene las constantes de celdilla pero los átomos de V y Li se desdoblan en dos familias de la posición 8c.

Compuesto	Elemento en 16c	Grupo Espacial	Referencias
Li_3AlN_2	Al	$Ia\bar{3}$	[6]
Li_3GaN_2	Ga	$Ia\bar{3}$	[6]
Li_3ScN_2	Sc	$Ia\bar{3}$	[7]
$\text{Li}_3[\text{Ge}_{0.67}\text{Li}_{0.33}]\text{N}_2$	Ge, Li	$Ia\bar{3}$	[17]
$\text{Li}_3[\text{Si}_{0.67}\text{Li}_{0.33}]\text{N}_2$	Si, Li	$Ia\bar{3}$	[17]
$\text{Li}_3[\text{Ti}_{0.67}\text{Li}_{0.33}]\text{N}_2$	Ti, Li	$Ia\bar{3}$	[17]
$\text{Li}_6[\text{MnLi}]\text{N}_4$	Mn, Li	$Pa\bar{3}$	[18]
$\text{Li}_6[\text{VLi}]\text{N}_4$	V, Li	$Pa\bar{3}$	[18]
$\text{Li}_6[\text{NbLi}]\text{N}_4$	Nb, Li	$Pa\bar{3}$	[19]
$\text{Li}_6[\text{TaLi}]\text{N}_4$	Ta, Li	$Pa\bar{3}$	[20]

17.3.3. Descripciones alternativas de Li_3AlN_2 y Li_3ScN_2 : Primera alternativa. Explicación de la inusual coordinación tetraédrica del Sc en Li_3ScN_2

Si Li_3AlN_2 fuera considerado como un compuesto iónico, podríamos formularlo como $(\text{Li}^+)_3[\text{AlN}_2]^{3-}$, es decir, que 3 cationes Li^{1+} compensarían

la carga del anión $[\text{AlN}_2]^{3-}$. Si en ese escenario, aplicáramos el EZKC y admitiéramos que 2 electrones de los átomos de Li fueran donados a los dos átomos de N, éstos se convertirían en $\Psi\text{-O}$ haciendo $[\text{AlN}_2]^{3-} \equiv \Psi\text{-}[\text{AlO}_2]^-$. Si el tercer e^- fuera donado al átomo de Al, $\text{Al}^- \equiv \Psi\text{-Si}$ y el compuesto $(\text{Li}^+)_3[\text{Al}^-(\text{N}^-)]_2 \equiv (\Psi\text{-He})_3(\Psi\text{-Si})(\Psi\text{-O})_2$. La subestructura $[\text{AlN}_2]$ está representada en la Figura 17.6a y la transferencia de electrones está desarrollada en la Tabla 17.3.

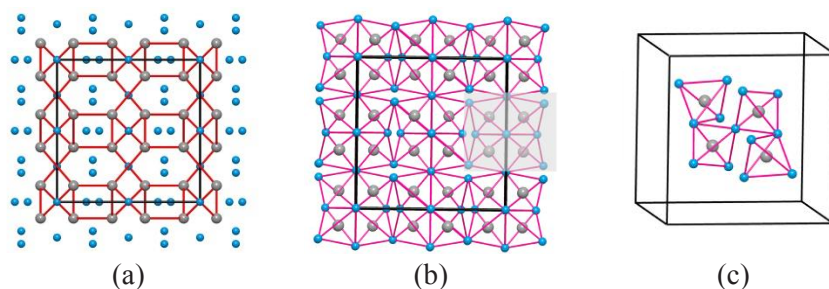


Figura 17.6. (a) Proyección sobre ab de la subred de Al y N en Li_3AlN_2 . Al: gris; N: azul. (b) La misma proyección que en (a) donde se han dibujado los tetraedros AlN_4 (ScN_4) que forman la red de $[\Psi\text{-SiO}_{4/2}]$. En la parte derecha hemos velado un grupo de 4 tetraedros, aislados en (c), para mostrar que forman hélices cuadradas. Reproducido de Vegas et al., (2009) [16]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Teniendo en cuenta los hechos estructurales de aluminatos y silicatos descritos en los Capítulos 12-14, cabría esperar que el esqueleto de $\Psi\text{-Si}$ en Li_3AlN_2 adoptara una de las estructuras tetra-conectadas de los tetreles (Si por ejemplo) de tal forma que podríamos explicar con rotundidad el por qué los átomos de Al o Sc, convertidos en $(\Psi\text{-Si/Ti})$, ocuparan el sitio 16c (justo el lugar de las vacantes) de la estructura $Ia\bar{3}$ (Tabla 17.1). La razón de esa expectativa era que los puntos asociados a las vacantes tetraédricas de la estructura anti-bixbyita en el S.G. $Ia\bar{3}$ reproducían un patrón inesperado [15] que fue posteriormente identificado como las estructuras de $\gamma\text{-Si}$ y de $\gamma\text{-Ge}$ [16]. Sin embargo, el análisis de la bixbyita rellena Li_3ScN_2 reveló que la coincidencia entre la subred de Sc y la estructura a alta presión de $\gamma\text{-Si/Ge}$ [21] había sido publicada con anterioridad [7].

La coincidencia del patrón de las posiciones 16c y de la estructura elemental de $\gamma\text{-Si/Ge}$ se muestra en la Figura 17.7. El esqueleto tetraédrico $[\text{Sc}(\text{N}^{3-})_{4/2}]$ es la consecuencia directa de rellenar las vacantes 16c con los átomos de Sc (vacíos en la estructura parcial Li_3N_2). Así, la inesperada coordinación tetraédrica $[\text{ScN}_{4/2}]$ de los átomos de Sc que fue vista como un hecho desconcertante [7], tenía un fundamento racional.

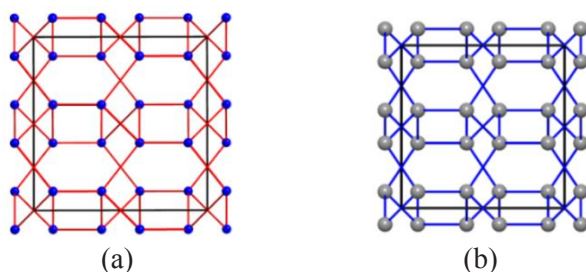


Figura 17.7. (a) Proyección del patrón generado por los puntos (azules) equivalentes de la posición $16c$ en el Grupo espacial $Ia\bar{3}$. La estructura es una red tetra-conectada. (b) Estructura tetra-conectada de la fase γ -Si y γ -Ge, idéntica al patrón de (a). Si (Ge): gris. Reproducido de Vegas et al. (2009) [16]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Es cierto que, a diferencia de Si(Ge), los átomos de Sc están normalmente hexa-coordinados. Sin embargo, su coordinación tetraédrica en Li_3ScN_2 no es tan sorprendente si analizamos la estructura en el marco del EZKC. Así, admitiendo que en Li_3AlN_2 , un átomo de Li transfiere un e^- al átomo de Al o Sc, éste se convertiría en Ψ -Si o Ψ -Ge y consecuentemente, *los átomos de Al o de Sc (Ψ -Si/Ge) ocupan esas posiciones vacantes porque coinciden con su estructura y les permite reproducirla!*

Si los electrones donados por los átomos de Li convierten Li_3AlN_2 en $(\text{Li}^+)_3[\Psi\text{-SiO}_2]$, podemos afirmar que los 3 átomos de Li *han estabilizado la estructura de una nueva variedad de sílice basada en el esqueleto real del γ -Si* (Figura 17.7). Recordemos los casos similares estudiados en el Capítulo 10.

Cuando contemplamos la estructura de esta manera, no es de extrañar que todos los átomos que ocupan las posiciones $16c$ en los compuestos de la Tabla 17.2, sean precisamente aquellos que tienen la capacidad de transformarse en pseudo-estructuras de tetreles. Por lo tanto, *“la inesperada coordinación tetraédrica”* del Sc [7] adquiere sentido si admitimos que la transferencia de carga $\text{Li} \rightarrow \text{Sc}$, transforma el Sc en un elemento tetra-conectado (Ψ -Ti o Ψ -Ge).

Este fenómeno es impresionante porque *evidencia que la estructura de la anti-bixbyita estaba preparada para recibir un esqueleto adicional del tipo γ -Si o γ -Ge y que cuando estos átomos vienen a formar parte del compuesto, ocupan precisamente las posiciones donde pueden “reconstruir” su estructura.*

17.3.4. La inesperada relación estructural de γ -Si(Ge) con P y N

La estructura de γ -Si (Ge) fue disecada en el Capítulo 9 (Figura 9.4) y relacionada con las estructuras tri-conectadas de penteles porque la estructura de γ -Si puede descomponerse (disecarse) en dos redes tri-conectadas iguales que están representadas en la Figura 17.8a. Una de las dos redes (Figura 17.8b) coincide con el esqueleto de Ψ -P en $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ [22] cuando se formula como $(\text{Sr}^{2+})_2[\Psi\text{-P}_2\text{O}_5][\text{SrCl}_2]$ (Figura 17.8c) [8] pero la coincidencia más importante ocurre con la estructura de la fase condensada de N_2 [23] obtenida a 115 GPa y 2700 K, descrita en el Capítulo 8. Su estructura tri-conectada (Figura 17.8d) también es cúbica ($I2_13$, $a = 3.45 \text{ \AA}$), un subgrupo de $Ia\bar{3}$, con los átomos de N en $8a$ (x, x, x ; $x = 0.067$).

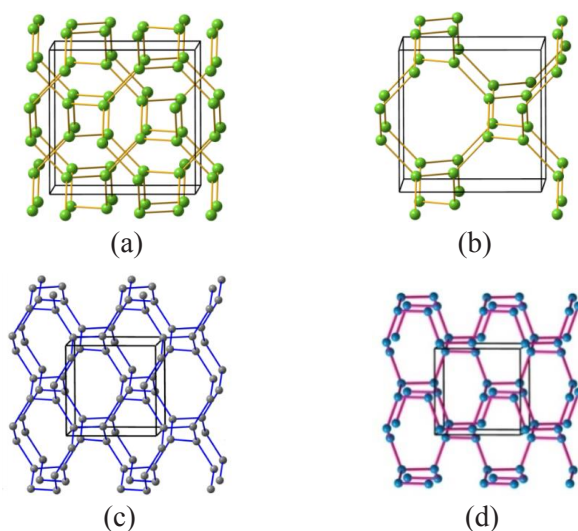


Figura 17.8. (a) Patrón que conecta las posiciones equivalentes del sitio 16c en el S.G. $Ia\bar{3}$. Uno de cada cuatro contactos de la red tetra-conectada en (a) ha sido eliminado para destacar su descomposición en dos redes tri-conectadas interpenetradas características de los penteles. Una de las dos redes se ha aislado en (b). (c) Perspectiva del polianión de Zintl $[\text{Al}_n]^{2n-} \equiv \Psi\text{-P}$ en $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, idéntico al del patrón de la posición 16c. (d) Estructura de la fase condensada de N_2 idéntica al esqueleto de Ψ -P en (b) y en (c). Reproducido de Vegas *et al.*, (2009) [16]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Retornando al Capítulo 9, el lector podrá recordar que la nueva estructura del Ψ -P (sorprendentemente encontrada experimentalmente para el N) se puede derivar de la fase γ -Si. A su vez, las hélices cuadradas de S se pueden derivar de la nueva fase de P (N), siguiendo el proceso de filtración $\text{Si} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{Cl}$.

Tabla 17.3. Posibles redistribuciones electrónicas entre las especies atómicas involucradas en las bixbyitas rellenas. La notación de Zintl-Klemm describe la redistribución electrónica de tal manera que el superíndice (-) representa un electrón añadido a ese átomo; el superíndice + representa la pérdida de un electrón. Así, Li^+ equivale a $(\Psi\text{-He})$, Al^- y N^- son $(\Psi\text{-Si})$ y $(\Psi\text{-O})$, respectivamente, y Al^{3+} equivale a $(\Psi\text{-Ne})$.

Electrones donados			Átomo	Electrones aceptados		
3	2	1		1	2	3
$\text{N}^{3+} = (\Psi\text{-Be})$	$\text{N}^{2+} = (\Psi\text{-B})$	$\text{N}^+ = (\Psi\text{-C})$	N^0	$\text{N}^- = (\Psi\text{-O})$	$\text{N}^{2-} = (\Psi\text{-F})$	$\text{N}^{3-} = (\Psi\text{-Ne})$
	$\text{Li}^{2+} = (\Psi\text{-H})$	$\text{Li}^+ = (\Psi\text{-He})$	Li^0	$\text{Li}^- = (\Psi\text{-Be})$	$\text{Li}^{2-} = (\Psi\text{-B})$	$\text{Li}^{3-} = (\Psi\text{-C})$
$\text{Al}^{3+} = (\Psi\text{-Ne})$	$\text{Al}^{2+} = (\Psi\text{-Na})$	$\text{Al}^+ = (\Psi\text{-Mg})$	Al^0	$\text{Al}^- = (\Psi\text{-Si})$	$\text{Al}^{2-} = (\Psi\text{-P})$	$\text{Al}^{3-} = (\Psi\text{-S})$
$\text{V}^{3+} = (\Psi\text{-Ca})$	$\text{V}^{2+} = (\Psi\text{-Sc})$	$\text{V}^+ = (\Psi\text{-Ti})$	V^0	$\text{V}^- = (\Psi\text{-Cr})$	$\text{V}^{2-} = (\Psi\text{-Mn})$	$\text{V}^{3-} = (\Psi\text{-Fe})$

17.3.5. Segunda alternativa

De acuerdo con las transferencias de electrones de la Tabla 17.3, si el átomo de Al dona sus 3 electrones de valencia a cada uno de los 3 átomos de Li, estos se convertirían en $\text{Li}^- \equiv (\Psi\text{-Be})$. El balance de cargas resultaría ser $\text{Li}^- \equiv (\Psi\text{-Be})$, $\text{Al}^{3+} \equiv (\Psi\text{-Ne})$ y N^0 . Esto equivale a una estructura $[\text{Li}_3\text{N}_2]^{3-} \equiv \Psi\text{-Be}_3\text{N}_2$ rellena con Al^{3+} , que también equivale a una anti-bixbyita rellena con $(\Psi\text{-Ne})$ ¡Esta interpretación está sustentada en la existencia real de una anti-bixbyita de fórmula Be_3N_2 ! [4]. Véase la ilustración de la Figura 17.9b.

17.3.6. Tercera alternativa

Una tercera interpretación (Tabla 17.3) surge si suponemos la transferencia inusual desde los átomos de N a la estructura parcial $[\text{Li}_3\text{Al}]$. Si cada N transfiere un electrón a la subred catiónica, los dos átomos de N se convertirían en $\text{N}^+ \equiv (\Psi\text{-C})$, mientras que la subred $[\text{Li}_3\text{Al}]^{2-}$ equivaldría a $\Psi\text{-Li}_3\text{P}$ con un total $vec = 8$ para los cuatro cationes (dos electrones por átomo). El pseudo-esqueleto $(\Psi\text{-Li}_3\text{P})$ sería isoelectrónico o bien con $(\Psi\text{-Mg}_4)$ o con $(\Psi\text{-Be}_4)$ y por tanto, Li_3AlN_2 también podría formularse como $(\Psi\text{-Li}_3\text{PC}_2)$, electrónicamente equivalente a $(\Psi\text{-Mg}_4\text{Si}_2)$ o $(\Psi\text{-Be}_4\text{Si}_2)$, coincidentes con las anti-fluoritas reales Mg_2Si [24] y Be_2C [25].

17.3.7. Cuarta alternativa

Dos de los 3 átomos de Li donan $2 e^-$ al tercer átomo de Li, según la fórmula $(\text{Li}^+)_2[\text{Li}^{2-}\text{AlN}_2]$. El átomo Li^{2-} se convertiría en $(\Psi\text{-B})$ y $[\text{Li}^{2-}\text{AlN}_2] \equiv \Psi\text{-}[\text{BAlN}_2]$. Recordemos que los compuestos AlN y BN (III-V) forman estructuras tipo blenda [26] que están implícitas en Li_3AlN_2 , es decir contenidas en sus nitruros constituyentes Li_3N y AlN, como muestra la Figura 17.9.

Cuando los átomos de Li y Al (dadores y aceptores), se representan tal como aparecen en la Figura 17.9b, la estructura generada es una anti-fluorita distorsionada. Si en esa Figura de fórmula $\text{Li}_6\text{Al}_2\text{N}_4$ elimináramos cuatro de los seis átomos dadores de Li, obtendríamos una estructura tipo blenda de fórmula $\Psi\text{-B}_2\text{Al}_2\text{N}_4 \equiv \Psi\text{-BAlN}_2$, representada en la Figura 17.9c.

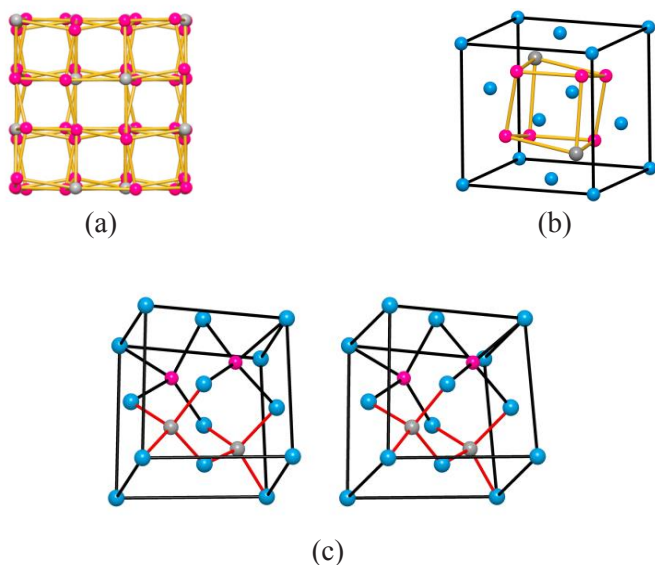


Figura 17.9. (a) Proyección de la subred Li_3Al en la anti-bixbyita Li_3AlN_2 . La subred $[\text{Li}_3\text{Al}]$ forma una red cúbica simple distorsionada, análoga a la formada por los átomos de Li en Li_2O (Figura 17.5a). (b) $1/8$ de la celdilla unidad de Li_3AlN_2 , similar a una anti-fluorita distorsionada. Los átomos de N (azul) forman una red fcc distorsionada. 6 huecos tetraédricos ocupados por Li (rojo) y 2 por Al (gris). (c) Par estéreo de la estructura tipo blenda implícita en Li_3AlN_2 . Los 4 átomos de Li ausentes han convertido a los 2 presentes en $\Psi\text{-B}$ formando una blenda $\Psi\text{-BAlN}_2$. Reproducido de Vegas et al., (2009) [16]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

La subred de átomos de N merece un comentario especial. Las Figuras 17.5b y 17.9b muestran el ordenamiento fcc distorsionado de los átomos de N, similar al de los átomos de In en la bixbyita In_2O_3 . Si admitimos que en Li_3AlN_2 los 6 electrones de valencia de la subestructura $[\text{Li}_3\text{Al}]$ se transfieren a los 2 átomos de N, se formarían 2 aniones $\text{N}^{3-} \equiv \Psi\text{-Ne}$. Las 8 subceldillas fcc irregulares tienen dimensiones que varían de 4.82 a 4.89 Å (promedio de 4.85 Å), un valor muy próximo a la de fcc-Ne ($a = 4.50$ Å). Las distancias N-N, en Li_3AlN_2 oscilan entre 3.11 y 3.14 Å, comparables a las distancias Ne-Ne en fcc-Ne (3.18 Å). Por ello, podríamos decir que la estructura del Ne también puede reconocerse en Li_3AlN_2 (ver Figura 17.10).

Li_3AlN_2 es un buen ejemplo de cómo la localización de los átomos en los diferentes sitios no está determinada por el tamaño relativo de cationes y aniones sino por sus pseudo-configuraciones electrónicas que ponen de relieve la relación unívoca entre composición y estructura que fue postulada por Vegas y García-Baonza [9].

17.4. LAS ESTRUCTURAS DE Ca_3TeO_6 Y Cd_3TeO_6

Estos dos óxidos isoestructurales ($P2_1/c$, $Z = 2$) son normalmente relacionados con las anti-perovskitas y más concretamente con Na_3AlF_6 de la siguiente manera:

Perovskita	Anti-perovskita	Telurato
ABO_3	BOA_3	$A\Box B_3$
BaSnO_3	SnOCa_3	$[\text{TeO}_6]\Box\text{Cd}_3$

17.4.1. Ca_3TeO_6 y la estructura de BiF_3

La estructura de Ca_3TeO_6 está representada en la Figura 17.10a. La descripción más simple de la estructura parcial Ca_3Te está relacionada con la estructura tipo BiF_3 que es, de hecho, una fluorita rellena. Por ello, Ca_3TeO_6 también puede describirse como un ordenamiento cúbico simple de átomos de Ca en el que todos los cubos Ca_8 están centrados de forma alterna por átomos de Te y Ca. Uno de esos cubos simples se ha dibujado con líneas verdes en la anti-perovskita y su estructural $[\text{TeO}_6]\Box\text{Cd}_3$ de la Figura 17.10b.

Estos compuestos también pueden describirse como una subestructura de estequiometría Ca_3Te cuyos átomos de Ca y Te, todos juntos, forman una red fcc similar a la que forman la subred $[\text{BaO}_3]$ en la perovskita BaO_3Ti . En la perovskita, las posiciones cuboctaédricas A están ocupadas por átomos de Ba mientras que en el telurato, las ocupa el grupo $[\text{TeO}_6]$. Por el contrario, las posiciones octaédricas B están ocupadas por Ti en BaTiO_3 , mientras que en el telurato los octaedros Ca_6 están vacíos; representados por el símbolo \Box en la fórmula $[\text{TeO}_6]\Box\text{Ca}_3$.

17.4.2. Su relación con las perovskitas $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$)

Aunque la descripción como anti-perovskita con vacantes es satisfactoria, otras interpretaciones desvelan la presencia simultánea de otras estructuras que adquieren todo su sentido químico en el marco del EZKC.

Así, en Ca_3TeO_6 (Figura 17.10a) la subred $[\text{TeCa}(1)]$ forma una red tipo NaCl ($a = 8.04 \text{ \AA}$), que está expandida respecto a la de la aleación real CaTe (a

= 6.38 Å). Al mismo tiempo, como se muestra en la Figura 17.10b, los átomos de Ca(2) que centran los heterocubos TeCa(1) forman una red sc distorsionada, marcada con líneas verdes en dicha Figura. Los átomos de Ca(1) y de Te alternan en el centro de los cubos Ca(2)₈, dando lugar a una fórmula promedio Ca₂(Ca,Te). El par (Ca,Te) (II,VI) puede asimilarse a 2 átomos de Ψ-Sn (IV), por lo que Ca₂(Ca,Te) también puede formularse como Ca₂Ψ-Sn.

Lo importante de esta relación es que las dimensiones de los heterocubos Ca₄Te₄ ($a' = 8.04/2 = 4.02$ Å), es casi idéntica a la de la perovskita *M*SnO₃ ($M = \text{Ca, Sr}$) [27] cuyos cubos *M*Sn tienen dimensiones de $a = 3.98$ y 4.02 Å, respectivamente. Las dimensiones también son similares a la celdilla de BaSnO₃ ($a = 4.1087$ Å) [28].

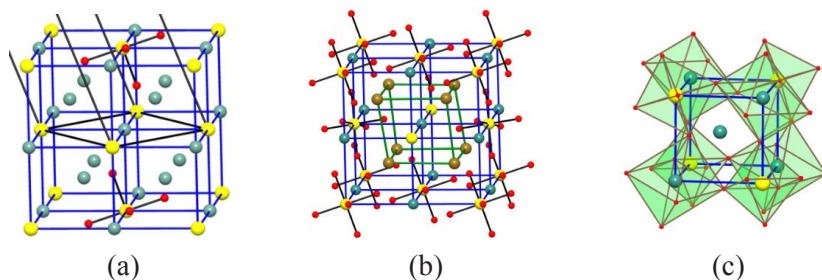


Figura 17.10. (a) Estructura de la anti-perovskita $[\text{TeO}_6]\square\text{Ca}_3$. Las posiciones cuboctaédricas **A** están ocupadas por grupos $[\text{TeO}_6]$ y las posiciones octaédricas **B** están vacías. Ca: gris, Te: amarillo, O: rojo. (b) Perspectiva del compuesto análogo $[\text{TeO}_6]\square\text{Cd}_3$. En el interior, se ha marcado en verde una celdilla cúbica simple formada por los átomos de Cd(2). Cd(2): verde, Cd(1): gris azulado; Te: amarillo. (c) Celda unidad de la perovskita $\text{Ca}_{1.5}\text{Te}_{0.5}\text{O}_3$. Los átomos de O de los grupos TeO_6 acaban coordinando a los átomos de Ca formando octaedros muy irregulares.

Esta interpretación permite que Ca_3TeO_6 pueda formularse como una perovskita de fórmula $\text{Ca}_{1.5}\text{Te}_{0.5}\text{O}_3$, formada por heterocubos (Ca,Te), como el representado en la Figura 17.10c. La formulación también es posible como $\text{Ca}_2(\text{Ca,Te})\text{O}_3$ de forma que los octaedros $[\text{MO}_6]$ ($M = \text{Ca, Te}$) de la Figura 17.10c son muy desiguales: Los átomos de O de los octaedros regulares TeO_6 forman octaedros $\text{Ca}(1)\text{O}_6$ muy irregulares alrededor de los átomos de Ca(1). Es decir, la geometría irregular de los últimos está subordinada a la regularidad de los grupos TeO_6 . Hay que recordar que algunos de estos compuestos fueron tratados en Capítulo 6 con ocasión de la relación oxidación-presión y también en la Figura 14.13c.

Por último, cabe una tercera interpretación: Si cada uno de los 2 átomos de Ca(2) transfirieran un e^- a Ca(1), los átomos de Ca(2) se convertirían

en Ψ -K mientras que $\text{Ca}(1)^{2-} \equiv \Psi\text{-Ge}(\text{Ti})$ y el compuesto se podría reformular como $[\Psi\text{-K}_2\text{Te}][\Psi\text{-Ge}]$ que equivaldría a una fluorita K_2Te rellena de Ge. *Sorprendentemente el compuesto real K_2Te existe con estructura tipo fluorita y con un parámetro de celdilla ($a = 8.17 \text{ \AA}$) comparable al de Ca_3TeO_6 (8.04 \AA).*

17.5. SOBRE LA NECESIDAD DEL EZKC

En este capítulo, hemos explorado nuevas aplicaciones del concepto de Zintl-Klemm. Su aplicación a las estructuras de los óxidos descritos aquí, asegura que su carácter de principio general que propusimos al describir los aluminatos, silicatos, sulfatos, etc., (Capítulos 12-14) siga siendo válido. Este principio [9, 12] establecía que, *en muchos compuestos, la configuración electrónica de pares de átomos podría redistribuirse para crear estructura de tetrales.*

La novedad de la extensión que hemos propuesto en este Capítulo es que en compuestos tales como las anti-bixbyitas derivadas del nitruro de litio, los aniones también pueden jugar su papel en la racionalización de las estructuras. Es decir, los tradicionales aniones y cationes pueden, todos juntos, participar en el proceso de transferencia de carga y producir, al menos idealmente, una gran variedad de estructuras con sentido químico.

Los compuestos discutidos aquí indican de manera fehaciente que la “extensión” de este principio explica la existencia simultánea de varios tipos de estructuras que, en el caso de Li_3AlN_2 , se concretan en la fluorita, la hipotética blenda AlBN_2 (las blendas reales AlN y BN) [26], la antibixbyita real Mg_3N_2 [4] y la estructura de $\gamma\text{-Si}$ [21].

Una de las conclusiones más novedosas del estudio sobre las bixbyitas [16], es que todas las estructuras parciales se satisfacen simultáneamente y que el concepto de Zintl-Klemm es la clave universal que da cuenta de todas ellas. Dicho de otra forma, un compuesto dado podría resultar de la resonancia de múltiples estructuras, que subyacen al mismo tiempo, como conciliadas en la estructura global. Extendiendo las palabras de Blaise Pascal al comportamiento atómico, podríamos decir: *cada átomo “ayuda” a otros a construir sus estructuras pero “es ayudado” por los otros átomos para construir sus propios esqueletos.*

Un fenómeno de esta índole implicaría una deslocalización dinámica de los electrones, de tal forma que cada estructura se formaría cuando los electrones requeridos para esa estructura estuvieran localizados sobre los átomos involucrados. Es la primera vez que este fenómeno de la resonancia, aplicado con profusión en la química molecular, se aplica a las estructuras de sólidos,

convirtiéndose así en un punto de convergencia entre ambas ramas de la química [9, 16].

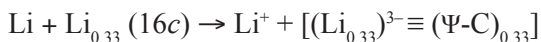
Posiblemente, uno de los logros más destacables de la resolución de la estructura de Li_3ScN_2 fue el reconocimiento de la estructura de γ -Si (Ge) en la subred de Sc y, por tanto, la existencia del esqueleto tetraédrico ScN_2 , con supuestos enlaces covalentes Sc–N como se propuso en [7]. Cálculos teóricos de la ELF y también de las superficies nodales periódicas (PNS) llevaron a interpretar la estructura de Li_3ScN_2 como formada por cationes Li^{1+} insertos en un esqueleto 3D de $[\text{ScN}_2]^{3-}$ [7].

Conviene recordar que esta visión de Li_3ScN_2 es tan sólo una de las múltiples estructuras que hemos descubierto en estas bixbyitas. Cuando las estructuras se analizan de manera morfológica, la estructura queda “*inexplicada*”. De hecho, la coexistencia de los cationes Li^+ y el polianión $[\text{ScN}_2]^{3-}$ podría haber ocurrido con cualquier otro esqueleto de la sílice en lugar del de γ -Si. Estamos hablando de γ -Si porque *su estructura estaba ya preparada como un molde o cavidad para albergar a los pseudo-átomos correspondientes*.

Tres de los compuestos isoestructurales recogidos en la Tabla 17.2, $\text{Li}_3(\text{Ge}_{0.67}\text{Li}_{0.33})\text{N}_2$, $\text{Li}_3[\text{Si}_{0.67}\text{Li}_{0.33}]\text{N}_2$ y $\text{Li}_3[\text{Ti}_{0.67}\text{Li}_{0.33}]\text{N}_2$ [17] contienen la clave para comprender esta familia de compuestos. En todos ellos, las posiciones 16c están ocupadas por los conjuntos $(\text{Ge}_{0.67}\text{Li}_{0.33})$, $(\text{Si}_{0.67}\text{Li}_{0.33})$ y $(\text{Ti}_{0.67}\text{Li}_{0.33})$, respectivamente; las estructuras anti-fluorita $[\text{Li}_3M]\text{N}_2$ permanecen y el CN de cada especie atómica se mantiene. Más aún, al igual que en Li_3AlN_2 , era de esperar que los tetraedros Si, Ge y Ti ocuparan la posición 16c y, por supuesto, están allí. Como consecuencia de estos hechos, surgen dos preguntas cruciales:

- 1) ¿Se puede explicar la estructura tipo γ -Ge formada por $(\text{Ge}_{0.66}\text{Li}_{0.33})$ con la simple descripción morfológica clásica?
- 2) ¿Por qué los átomos de Ge están en 16c y no distribuidos aleatoriamente en las otras posiciones ocupadas por Li? ¿Por qué la estructura obedece a la fórmula $\text{Li}_3(\text{Ge}_{0.66}\text{Li}_{0.33})\text{N}_2$ y no a la alternativa $(\text{Li}_{2.33}\text{Ge}_{0.66})\text{LiN}_2$?

La respuesta a estas preguntas la encontramos en el marco del EZKC según el esquema siguiente:



Como vemos, el esqueleto de la posición 16c estaría constituido por elementos del Grupo 14 con fórmula $\Psi\text{-}[\text{Si}_{0.67}\text{C}_{0.33}][\Psi\text{-O}]_2$. Esta subred no po-

dría darse si los elementos Si, Ge o Ti ocuparan parcialmente las posiciones de los otros 3 átomos de Li (Li_3) (ver Tabla 1). Para no alargar esta discusión, remitimos al lector al artículo de la referencia [16] donde encontrará la ampliación del concepto a $\text{Li}_6[\text{MnLi}]_4\text{N}_4$, $\text{Li}_6[\text{VLi}]_4\text{N}_4$, $\text{Li}_6[\text{NbLi}]_4\text{N}_4$ y $\text{Li}_6[\text{TaLi}]_4\text{N}_4$, recogidos en la Tabla 17.2.

17.6. NUEVAS PERSPECTIVAS

Hasta muy recientemente, el concepto de Zintl-Klemm sólo se había aplicado a las fases de Zintl. Sin embargo, en los Capítulos 12-14 hemos visto su capacidad para explicar los esqueletos catiónicos de aluminatos y silicatos [8, 29], poniendo sobre una base común miles de compuestos que estaban simplemente catalogados y clasificados en forma taxonómica. Posteriormente, ha permitido explicar otras muchos tipos de estructuras [9] tratadas en el Capítulo 15.

Como hemos visto, por primera vez hemos dado razones químicas de por qué el esqueleto de Sc en Li_3ScN_2 adopta la estructura tetra-conectada de $\gamma\text{-Si(Ge)}$. Conviene subrayar que existe una enorme diferencia conceptual entre la simple descripción de la estructura, y la explicación de sus singularidades topológicas mediante el EZKC. Esto último, nos habilita para analizar todas las estructuras resonantes que hemos discutido.

Por eso, hemos podido dar razón de la coordinación tetraédrica del Sc en Li_3ScN_2 . Los átomos de Sc poseen coordinación octaédrica en el compuesto ScN (tipo NaCl). Sin embargo, en Li_3ScN_2 , los mismos átomos de Sc se coordinan tetraédricamente porque se comportan como $\Psi\text{-Ge}$ (o $\Psi\text{-Ti}$), al formar parte de un esqueleto tetra-conectado. Aunque los cálculos teóricos aplicados a Li_3ScN_2 , indican la existencia de cationes $(\text{Li}^+)_3$ y polianiones $(\text{ScN}_2)^{3-}$, el problema está en cómo justificar la coexistencia de los otros esqueletos complementarios. Las estructuras están frente a nosotros y deben ser explicadas.

Por ello, y como se ha sugerido en [16] una manera de avanzar en el conocimiento de las estructuras cristalinas consiste en no restringir nuestro pensamiento a los clásicos conceptos de aniones y cationes en sus estados de oxidación convencionales, sino contemplar la posibilidad de que parejas de átomos debidamente seleccionados puedan distribuir sus electrones de valencia para crear pseudo-estructuras propias de los elementos del Grupo 14. Si esta fuera la fuerza conductora, los estados de oxidación asignados a cationes y aniones perderían parte de su utilidad para explicar las estructuras cristalinas. Creemos que la novedad de este texto reside en este modelo emergente.

RESUMEN

Muchas estructuras con fórmulas simples adoptan estructuras complejas cuya descripción es una difícil tarea. Sin embargo, cuando esas estructuras se contemplan a la luz del Concepto de Zintl-Klemm Extendido, ocurre que la transferencia de electrones de los átomos dadores (átomos *inductores*) provoca la formación de estructuras *inducidas* que coinciden con otras más simples con estequiometría comparable. Un ejemplo claro es el compuesto Cs_5SiP_3 en el que la parte $\text{Cs}_2(\text{SiS}_3)$ produce una estructura anti-cotunnita, semejante a la formada por el compuesto isoelectrónico $\text{Cs}_2(\text{CO}_3)$. Así, la estructura compleja de Cs_5SiP_3 puede reducirse a la simplicidad de una estructura anti-cotunnita cuando no tenemos en cuenta los átomos *inductores*. Las anti-bixbyitas rellenas Li_3ScN_2 y Li_3AlN_2 dan cuenta de un fenómeno más impresionante: Si 2 de los Li_3 transfieren 2 electrones a los 2 átomos de N, estos se convertirían en $\Psi\text{-O}$. Si el tercer electrón se transfiriera al átomo de Al, se convertiría en $\Psi\text{-Si}$. El resultado sorprendente es que los átomos de Al (Sc) adoptan la estructura de la fase densa de $\gamma\text{-Si}$ y de $\gamma\text{-Ge}$. Así, si 16 hipotéticos átomos fueran situados en este sitio, formarían la estructura de $\gamma\text{-Si}$. Esto significa que las estructuras anti-bixbyitas están idealmente preparadas para acomodar átomos de Si (Ge) en esos huecos. Varios compuestos (Li_3ScN_2 y Li_3AlN_2) satisfacen completamente esas expectativas y cuando átomos de Si (Ge) forman parte de la estructura, ellos se sitúan allí donde pueden “reconstruir” su estructura. La presencia de esos átomos en 16c adquiere todo su significado a la luz del Concepto de Zintl-Klemm Extendido (EZKC) [Vegas y García-Baonza (2007) [9], a partir del cual un compuesto sería el resultado de múltiples “pseudo-estructuras resonantes”, que surgen como consecuencia de la transferencia de electrones entre diferentes pares de átomos (átomos iguales o desiguales, cationes o aniones). Li_3AlN_2 refuerza al hecho de cómo determinados pares de átomos satisfacen las reglas de transferencia electrónica así como las estructuras asociadas a ellas. Una forma de profundizar en nuestro conocimiento de las estructuras cristalinas es el no restringir nuestra manera de pensar a aniones y cationes en sus estados de oxidación convencionales sino contemplar que pares de átomos debidamente seleccionados pueden distribuir sus electrones de valencia para crear subestructuras características de los elementos del Grupo 14. Si este fuera el motivo conductor, los estados de oxidación asignados a aniones y cationes perderían parte de su utilidad para explicar las estructuras cristalinas. Creemos que la novedad de este texto reside en este modelo emergente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Eisenmann B., Klein J. and Somer M. (1991) Crystal structure of pentarubidium triphosphidogermanate. *Z. Kristallogr.* **197**, 263-264. <https://doi.org/10.1524/zkri.1991.197.14.263>
- [2] Eisenmann B. and Cordier G. (1996). *Structural Patterns of Homo- and Heteronuclear Anions in Zintl Phases and Related Intermetallic Compounds and Concepts for Their Interpretation*. Chap 2 In: Kauzlarich SM (ed) *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions*. VCH: Weinheim.
- [3] von Schnering H.G., Somer M., Peters K., Blase W. and Cordier G. (1990) Crystal structure of cesium triantimonidoaluminate, Cs₆AlSb₃. *Z. Kristallogr.* **193**, 283-284. <https://doi.org/10.1524/zkri.1990.193.14.283>
- [4] von Stackelberg M. and Paulus R. (1933) Untersuchungen über die Kristallstrukturen der Nitride und Phosphide zweiwertiger Metalle. *Z. Phys. Chem.* **22**, 305-322. <https://doi.org/10.1515/zpch-1933-2226>
- [5] Laurent Y., Lang J. and le Bihan M.T. (1933) Structure du nitrure de calcium alpha. *Z. Phys. Chem. B* **22**, 305-322. <https://doi.org/10.1107/S0567740868002712>
- [6] Juza R. and Hund F. (1948) Metal Amides and Metal Nitrides. XVII. The Ternary Nitrides Li₃AlN₂ and Li₃GaN₂. *Z. anorg. allg. Chem.* **257**, 13-25. <https://doi.org/10.1002/zaac.19482570102>
- [7] Niewa R., Zherebtsov D. and Leoni S. (2003) Li₃[ScN₂]: The First Nitridoscandate(III)-Tetrahedral Sc Coordination and Unusual MX₂ Framework. *Chem. Eur. J.* **9**, 4255-4259. <https://doi.org/10.1002/chem.200304986>
- [8] Santamaría-Pérez D. and Vegas A. (2003) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. I. The structures of ternary aluminates. *Acta Cryst. B* **59**, 305-323. <https://doi.org/10.1107/S0108768103005615>
- [9] Vegas A. and García-Baonza V. (2007) Pseudoatoms and Preferred Skeletons in Crystals. *Acta Cryst. B* **63**, 339-345. <https://doi.org/10.1107/S0108768107019167>
- [10] Eisenmann B., Klein J. and Somer M. (1990) Anions Isosteric with (CO₃)²⁻ in Cs₅SiP₃, Cs₅SiAs₃, Cs₅GeP₃, and Cs₅GeAs₃. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 87-89. <https://doi.org/10.1002/anie.199000871>

- [11] von Schnering H.G., R. Nesper R., Curda J. and Tebbe K.F. (1980) $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, a Compound Having a Trigonal Planar Si_4 Cluster and Planar Si_5 Rings. *Angew. Chem. Int. Ed.* **19**, 1033-1034. <https://doi.org/10.1002/anie.198010331>
- [12] Vegas A. (2011) $\text{FeLi}[\text{PO}_4]$: Dissection of a Crystal Structure; The Parts and the Whole. *Struct. Bond.* **138**, 67-91. https://doi.org/10.1007/430_2010_35
- [13] Ehrhardt H., Schweer H. and Seidel H. (1980) Hochdrucksynthesen einiger Carbonate mit überkritischem CO_2 . *Z. anorg. allg. Chem.* **462**, 185-198. <https://doi.org/10.1002/zaac.19804620121>
- [14] Blase W, Cordier G. and Somer, M. (1991) Crystal structure of hexacesium triarsenidoindate, Cs_6InAs_3 . *Z. Kristallogr.* **195**, 117-118. <https://doi.org/10.1524/zkri.1991.195.1-2.117>
- [15] Bevan D.J.M. and Martin, R.L. (2008) The role of the coordination defect: A new structural description of four fluorite-related sesquioxide minerals, bixbyite (Mn_2O_3), braunite ($\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$), braunite II ($\text{CaMn}_{14}\text{SiO}_{24}$), parwelite ($\text{Mn}_{10}\text{Sb}_2\text{As}_2\text{Si}_2\text{O}_{24}$), and their structural relationships. *J. Solid State Chem.* **181**, 2250-2259. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.04.046>
- [16] Vegas A., Martin R.L. and Bevan D.J.M. (2009) Compounds with a 'stuffed' anti-bixbyite-type structure, analysed in terms of the Zintl-Klemm and coordination-defect concepts. *Acta Cryst. B* **65**, 11-21. <https://doi.org/10.1107/S010876810803423X>
- [17] Juza R., Weber H.H. and Meyer-Simon, E. (1953) Über ternäre Nitride und Oxonitride von Elementen der 4. Gruppe. *Z. anorg. allg. Chem.* **273**, 48-64. <https://doi.org/10.1002/zaac.19532730106>
- [18] Niewa R. and Kniep R. (2001) Redetermination of the crystal structure of heptalithium tetranitridovanadate (V), $\text{Li}_7[\text{VN}_4]$. *Z. Kristallogr. NCS* **216**, 5-6. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2001.216.14.5>
- [19] Vennos D.A. and DiSalvo F.J. (1992) The structure of lithium niobium nitride. *Acta Cryst. C* **48**, 610-612. <https://doi.org/10.1107/S0108270191011654>
- [20] Wachsmann C. and Jakobs H. (1992) Darstellung und Struktur des Lithiumnitridotantalats (V) Li_7TaN_4 . *J. Alloys Comp.* **190**, 113-116. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90185-C](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90185-C)

- [21] Kasper J. S. and Richards S. M. (1964) The crystal structures of new forms of silicon and germanium. *Acta Cryst.* **17**, 752-755. <https://doi.org/10.1107/S0365110X64001840>
- [22] Leib W. and Müller-Buschbaum H. (1986) $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, ein Oxohalogenoaluminat mit $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ -Struktur. *Rev. Chim. Minér.* **23**, 760-765.
- [23] Eremets M.I., Gavriluk A.G., Trojan I.A., Dzivenko D.A. and Boehler R. (2004) Single-bonded cubic form of nitrogen. *Nat. Mater.* **3**, 558-563. <https://doi.org/10.1038/nmat1146>
- [24] Owen E.A. and Preston G.D. (1924) The atomic structure of two intermetallic compounds. *Nature* **113**, 914-914.
- [25] Lee C.-H., Lambrecht W.R.L. and Segall B. (1995) Electronic structure of Be_2C . *Phys. Rev. B.* **51**, 10392-10398. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.10392>
- [26] Wentorf Jr. R.H. (1957) Cubic Form of Boron Nitride. *J. Chem. Phys.* **26**, 956-956. <https://doi.org/10.1063/1.1745964>
- [27] Vegas A., Vallet-Regí M., González-Calbet J.M. and Alario-Franco M.A. (1986) The ASnO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) perovskites. *Acta Cryst. B* **42**, 167-172. <https://doi.org/10.1107/S0108768186098403>
- [28] Megaw H.D. (1946) Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *Proc. Phys. Soc. London* **58**, 133-152. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/58/2/301>
- [29] Santamaría-Pérez D., Vegas A. and Liebau F. (2005) The Zintl-Klemm concept applied to cations in oxides. II. The structures of silicates. *Struct. Bond.* **118**, 121-177. <https://doi.org/10.1007/b137470>

18

CAPÍTULO 18. Aspectos electrónicos que justifican las estructuras

18.1. INTRODUCCIÓN

En numerosos pasajes de este texto hemos demostrado las limitaciones del modelo iónico, usado durante casi un siglo para describir los sólidos inorgánicos. En muchos casos, hemos visto que la simple descripción convencional en términos de poliedros aniónicos centrados por cationes es una tarea imposible (sirvan de ejemplo el granate, el pirocloro, la barita, etc.).

También discutimos en el Capítulo 1 el poder limitado de los métodos predictivos desarrollados hasta ahora. No obstante, el problema que perdura es que, aunque una predicción “ciega” de la estructura fuera posible, su explicación sigue siendo inalcanzable. Resulta pertinente recordar de nuevo la sentencia de René Thom, “*prededir no es explicar*” y además recordar sus trabajos sobre catástrofes y sobre morfogénesis [1]. El problema es que la comprensión de estos mecanismos se sigue resistiendo.

En su lugar, hemos aportado aquí muchos ejemplos de la idoneidad del modelo alternativo, basado en las subestructuras catiónicas. Esta visión describe las estructuras de manera más racional y descansa en dos conceptos divulgados a lo largo del texto: El Concepto de Zintl-Klemm Extendido, por una parte, y el concepto que relaciona la oxidación y la presión, por la otra.

Habría que añadir la importancia de que la temperatura tenga un efecto opuesto al de la presión (ver Capítulo 4). Esta última observación también ha servido para racionalizar transiciones de fase. Recordemos, por ejemplo, cómo la presión ejercida por los átomos de O transforma la estructura original del Si cuando se forma el cuarzo pero que, a temperaturas elevadas, la transición cuarzo → cristobalita hace recobrar la estructura del Si en la cristobalita. Igualmente, en ZnSO_4 la subred $[\text{ZnS}]$ recupera la estructura de la blenda cuando la fase ortorrómbica de ZnSO_4 , con una subred tipo NiAs, se calienta a 968 K. La conclusión es que las estructuras de los óxidos parecen gobernadas por sus esqueletos catiónicos que adoptan o bien la estructura de aleaciones reales sencillas, o bien las estructuras de los elementos.

En la mayoría de los casos, las subredes catiónicas reproducen estructuras reales de los elementos, mientras que, en otros casos, los esqueletos observados no corresponden a fases conocidas de un metal dado. Esta discordancia llevó a considerar esas subestructuras metálicas como estructuras metaesta-

bles del metal padre [2] que se estabilizarían por una redistribución de los electrones en la subestructura metálica.

18.2. APLICACIÓN A LOS ESQUELETOS DE Al EN LOS COMPUESTOS AlX_3 . EL MODELO DE ANIONES EN MATRICES METÁLICAS (AMM)

Esta idea fue aplicada a las subestructuras de Al en los compuestos AlX_3 ($X = F, Cl, OH$). Esos esqueletos no corresponden a estructuras elementales sino a posibles estructuras metaestables cuya relativa estabilidad fue estudiada mediante cálculos “*ab initio*” [3, 4]. Los resultados llevaron a formular el “concepto de aniones en matrices metálicas” (AMM) que, como vimos en los Capítulos 12-14, permitió explicar cualitativamente los poliedros de coordinación en muchos compuestos.

Tres de los esqueletos estudiados fueron la fase romboédrica $\alpha-AlF_3$, la estructura en capas de $AlCl_3$ y la subred de Al de la fase $\eta-AlF_3$ que es similar a la subred de Al en la espinela $MgAl_2O_4$ (ver Figura 6.8). En los tres compuestos los átomos de Al están hexa-coordinados y se han representado en la Figura 18.1.

18.2.1. El esqueleto cúbico de Al en $\alpha-AlF_3$

La estructura de la fase $\alpha-AlF_3$ (Figura 18.1a) consiste en octaedros AlF_6 que comparten vértices de igual manera que lo hacen los octaedros AlO_6 en las perovskitas $LnAlO_3$ descritas en el Capítulo 12. La estructura puede considerarse, de hecho, como una perovskita cuya posición A está vacía y en la en la que el CN = 6 del Al viola las reglas de la relación de radios. La forma angular en que se conectan los octaedros también desafía cualquier explicación racional.

Los cálculos teóricos realizados [3, 4] concordaban con la estabilidad de la red sc-Al que puede explicarse si suponemos que los tres electrones de valencia del Al forman 6 enlaces Al–Al de (2c, 1e). Esto implica que los átomos de F (X) se localicen cerca del electrón del enlace y traten de capturarlo para completar su octete, produciendo al mismo tiempo una coordinación octaédrica AlF_6 . El modelo de los átomos de F aproximándose a los electrones de enlace es, por tanto, similar al de los átomos de O organizados en los esqueletos tetraédricos de aluminatos y silicatos (Capítulos 12-14). De los tres ejemplos que trataremos aquí, la red sc (cúbica simple) de Al fue la única que mostraba estabilidad mecánica frente a la deformación del ángulo.

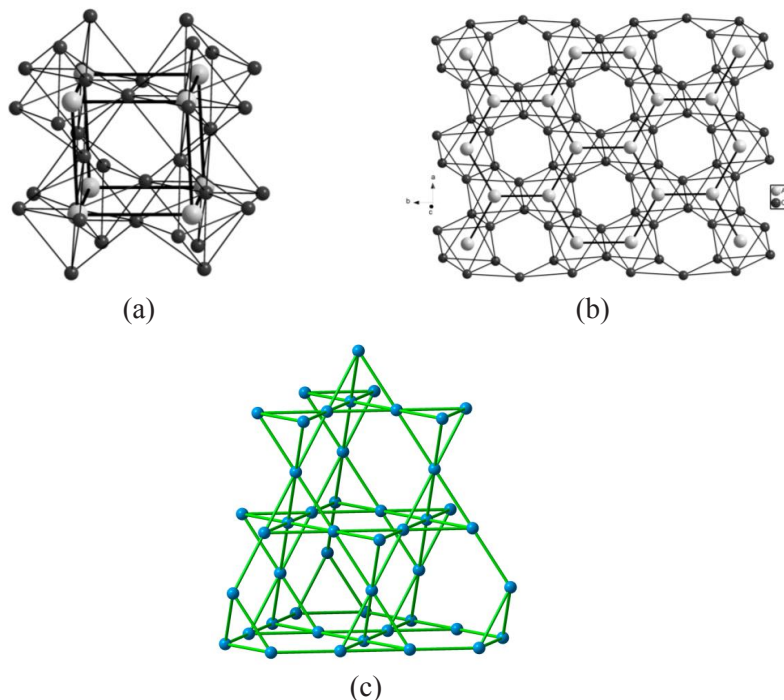


Figura 18.1. (a) Celda unidad de la estructura romboédrica de la fase α -AlF₃. Los átomos de Al están conectados con líneas gruesas como en las perovskitas, si bien aquí, las posiciones A están vacías. Las líneas delgadas conectan los átomos de F que forman octaedros rotados respecto a los de una perovskita ideal. Los átomos de F están localizados cerca del punto medio de los hipotéticos enlaces Al–Al de $(2c, 1e)$. (b) Una capa octaédrica de la estructura de AlCl₃. Los átomos de Al están conectados entre sí con líneas gruesas que muestran su estructura tipo grafeno. (c) Vista del esqueleto de Al en la fase cúbica η -AlF₃, similar al de la espinela MgAl₂O₄. Los átomos de F se localizarían cerca del punto medio de los enlaces Al–Al generando la coordinación octaédrica de los átomos de Al. Reproducido de Vegas *et al.*, [3]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

El análisis de la Laplaciana de la densidad electrónica, tal como se representa en la Figura 18.2a justifica el modelo AMM [3]. Los valores de la Laplaciana muestran puntos críticos de enlace en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ (cuadrados rojos en la Figura 18.2a) en concordancia con la idea de la matriz metálica que actúa como huésped para los átomos no-metálicos. Como ya hemos visto en otros capítulos, la estructura electrónica de la subred metálica induce la localización de aniones, al tiempo que éstos cooperan a la estabilidad mecánica de la subred de Al; otra forma de expresar la idea de que los aniones pueden estabilizar esqueletos catiónicos metaestables [2].

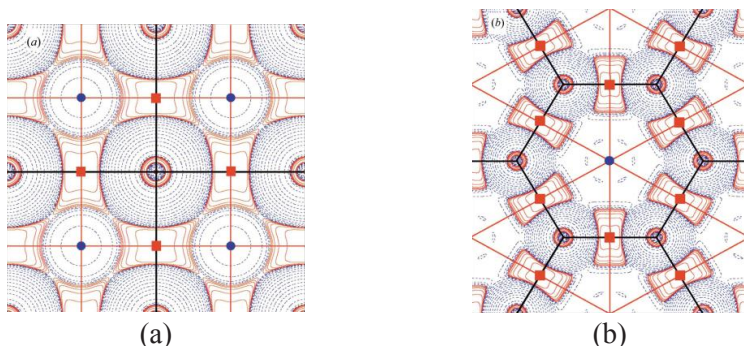


Figura 18.2. (a) Mapas de la Laplaciana de la densidad electrónica en el plano (001) de la estructura fcc-Al. (b) El plano (002) de la estructura ideal tipo grafito (eclipsada) en su geometría de equilibrio ($a = 2.725$, $b = 4.547$, $c = 2.756$ Å). Las posiciones reales de átomos no-metálicos (ver Tabla 18.1) están determinadas por la no homogeneidad de la densidad electrónica de la subred receptora. Átomos de gases inertes tienden a ser atrapados en las regiones de baja densidad (puntos de anillo, 4 círculos sólidos azules) mientras que los átomos electronegativos prefieren ocupar zonas de alta densidad (puntos críticos de enlace, cuadrados rellenos rojos). Isolíneas continuas (rojo) y discontinuas (azul) representan zonas de defecto de carga y de acumulación de carga, respectivamente. Las líneas de enlace y los límites atómicos están marcados con líneas continuas negras y rojas, respectivamente. Reproducido de Vegas et al., [3]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Recordemos que máximos similares de la ELF aparecían en el punto medio de los enlaces S–S en la estructura alta presión de sc-S [5] tal como vimos en los Capítulos 9 y 10. Los máximos de la ELF también concuerdan con los cálculos *ab initio* de la fase cúbica de SO_3 a $P > 29$ GPa [6], en la que los átomos de S están coordinados octaédricamente en estructura similar a la del compuesto isoelectrónico $\alpha\text{-AlF}_3$ y también a la de TeO_3 , discutida en el Capítulo 10 (Figura 10.18).

18.2.2. La estructura tipo grafito de AlCl_3

Esta estructura está formada por capas hexagonales en las que los átomos de Al forman redes planas $\mathbf{6}^3$ tipo grafeno. Los átomos de Al están hexa-coordinados de forma que cada octaedro AlCl_6 comparte tres aristas (ver Figura 18.1b). Cálculos teóricos realizados sobre una estructura laminar tipo grafito de átomos de Al mostraron que la estructura era energéticamente estable [3]. Además, la Laplaciana de la densidad electrónica mostraba los puntos críticos de enlace que se muestran en la Figura 18.2b.

Un hecho importante es que las zonas de acumulación de carga eran más profundas en AlCl_3 que en $\alpha\text{-AlF}_3$, un resultado que tiene que ver con el hecho de que, en el primero, los átomos de Al forman 3 enlaces Al–Al de (2c, 2e)

mientras que en la fase cúbica α -AlF₃, los enlaces son de (2c, 1e). En esta situación, dos átomos monovalentes (Cl en este caso) pueden acercarse a cada enlace Al–Al de la red plana 6³ tipo grafeno dando lugar a los octaedros que comparten aristas como se muestra en la Figura 18.1b.

18.2.3. La fase η -AlF₃

Los cálculos teóricos realizados sobre η -AlF₃ [3, 4] también predijeron su estabilidad energética (Figura 18.1c). Su estructura es similar al esqueleto de Al de la espinela MgAl₂O₄ y también al de las fases cúbicas de Laves como CaAl₂ (tipo MgCu₂). Compárese la Figura 18.1c con la Figura 6.8b en el Capítulo 6 y con la Figura 18.14f. La conexión de los átomos de Al en la Figura 18.1c puede explicarse en términos de seis enlaces Al–Al de (2c, 1e). En η -AlF₃, los átomos de F se localizarían en el punto medio de tales enlaces produciendo una coordinación octaédrica de los átomos de Al. A diferencia de las espinelas, donde los octaedros AlO₆ comparten todas las aristas, en η -AlF₃ cada octaedro comparte tres aristas con octaedros vecinos.

Estos ejemplos evidencian una vez más que el CN no es consecuencia de la regla de radios sino de la distribución de la densidad electrónica dentro de la red metálica: la coordinación octaédrica de los átomos de Al ocurre con aniones tan diferentes en tamaño como F y Cl.

18.3. NUEVAS TRANSICIONES DE FASE EN LOS METALES Na Y K BAJO PRESIÓN. LA IONIZACIÓN DE LOS METALES ALCALINOS Y LA LOCALIZACIÓN DE LOS PARES DE ELECTRONES EN $hP4$ -Na Y $oP8$ -Na

En este punto, debemos discutir los experimentos que dieron lugar a nuevas transiciones de fase observadas en Na y K a muy altas presiones:

- 1) En el caso del Na, a $P > 117$ GPa se estabiliza una fase ortorrómbica, conocida como $oP8$ ($Pnma$) [7]. La estructura, tal como aparece en la Figura 18.3a, consiste en cadenas en zigzag de prismas trigonales Na₆ que forman un patrón similar al de los átomos de Na en la primera fase HP de Na₂S en la doble transición anti-CaF₂ → anti-cotunnita → Ni₂In [8], descrita en el Capítulo 7 (Figura 7.1b). Es decir, at 117 GPa, el Na elemental adopta la misma estructura que los átomos de Na en la fase anti-cotunnita de Na₂S. Por supuesto, en $oP8$ -Na (Figura 18.3a) los prismas Na₆ están vacíos mientras que en Na₂S, dibujada de nuevo en la Figura 18.3c están ocupados por los átomos de S.

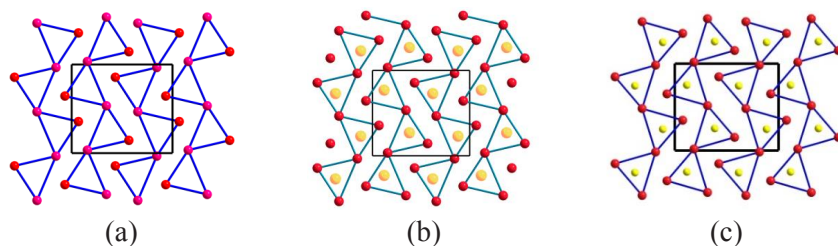


Figura 18.3. (a) Estructura de la fase *oP8* del Na proyectada sobre *ac* estable a $P > 117$. (b) La misma estructura con los máximos de la ELF en el centro de los prismas Na_6 , al igual que los átomos de S en la fase $\text{HP-Na}_2\text{S}$ con estructura tipo cotunnita en (c).

Esta fase de Na es importante porque el elemento deja de ser metálico, se vuelve incoloro y los cálculos de la ELF [9] revelan la presencia de cuencas (*basins*) en el centro de los prismas trigonales de Na_6 . Los máximos de la ELF se han representado como círculos difusos amarillos en la Figura 18.3b. Estos *atractores* contienen cerca de dos electrones, confirmando la predicción de que a presiones elevadas, los electrones de valencia se separan de los *cores* para formar pares de Lewis que hacen del Na metálico una estructura realmente iónica: $2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + (2e^-)$ (electruros).

- 2) A 200 GPa la fase *oP8* de Na se transforma en la estructura hexagonal *hP4* ($P6_3/mmc$) [10] cuyo esqueleto es similar al de los átomos de Na en la fase Ni_2In de Na_2S (ver Figuras 7.1c y 18.4). Los resultados del cálculo de la ELF están representados en la Figura 18.4b y serán discutidos a continuación.

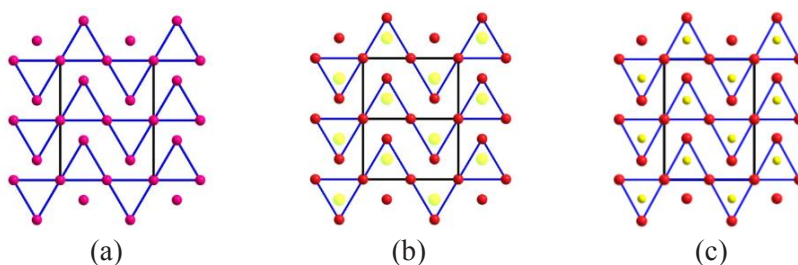


Figura 18.4. (a) Estructura hexagonal de *hP4*-Na y *hP4*-K proyectadas sobre el plano (110). (b) La misma estructura representada con los LP que centran los prismas trigonales y representados como círculos difusos amarillos [11]. (c) La estructura tipo Ni_2In de Na_2S y K_2S . Na/K: rojo, S: amarillo.

- 3) En el potasio, las transiciones de fase son más complejas [9, 11]. De acuerdo con [9], la fase de alta presión *fcc*-K se transforma, a través de una secuencia de estructuras moduladas, en la estructura

ortorrómbica $oP8$, estable en el rango de 54-90 GPa. Sin embargo, en dos muestras diferentes, se observó una nueva fase estable en el rango de 25-35 GPa. La nueva fase tenía la misma estructura $hP4$ que la fase transparente de Na observada a $P > 200$ GPa. El patrón de difracción a 25 GPa se indexó como una celdilla hexagonal ($P6_3/mmc$), con $Z = 4$. Los átomos de K están situados en $(2a)$ $(0, 0, 0)$ y en $(2c)$ $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$. En el rango de 20-50 GPa coexisten la estructura incommensurable y la $hP4$, mientras que en el rango de 50-85 GPa, el potasio se transforma en la ortorrómbica $oP8$ -K (ver Figura 18.3a).

18.4. LOS PARES DE ELECTRONES SE LOCALIZAN EN LAS MISMAS POSICIONES QUE LOS ANIONES EN Na_2S Y K_2S . ESTUDIOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS. EL IDÉNTICO PAPEL DE LOS ELECTRONES Y DE LOS ANIONES

El trabajo de Marqués *et al.* [9] aportó los cálculos de la ELF de la fase $hP4$ -K. Los cálculos a 25 GPa revelaron la existencia de *basins* en las posiciones $(2d)$ $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$ de $P6_3/mmc$. Los *basins* contienen cerca de 2 electrones que equivalen a pares de Lewis que actúan como pseudo-aniones. Los LP están representados como círculos difusos en la Figura 18.4b. Es importante subrayar que las posiciones $(2d)$ son las mismas que ocupan los átomos de S en la fase alta presión de Na_2S (también $P6_3/mmc$) [8]. En la referencia [9] los autores advirtieron de que los átomos de S ocupaban las mismas posiciones en la fase tipo Ni_2In de K_2S [12] representada en la Figura 18.4c.

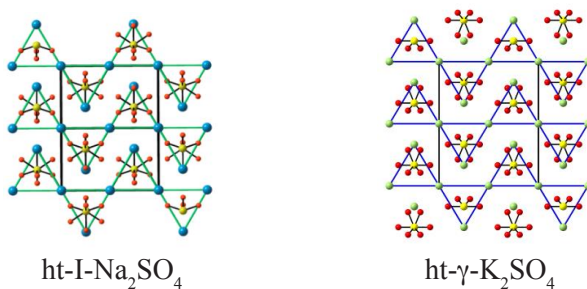


Figura 18.5. Estructuras de las fases alta-temperatura I- Na_2SO_4 y γ - K_2SO_4 . Las subredes catiónicas preservan la estructura Ni_2In de los respectivos sulfuros representados en la Figura 18.4.

Volvemos de nuevo al Capítulo 7 donde discutimos la revisión de las ideas de OKH al describir las estructuras como *aleaciones reales rellenas* de O. Allí, hicimos notar que las estructuras de β - y γ - K_2SO_4 derivaban de fases reales a alta presión de K_2S (cotunnita y Ni_2In). Ahora, podemos ir más lejos al

decir que los patrones de las dos fases de alta presión del K, *oP8-K* y *hP4-K*, son transferidos a los sulfuros y posteriormente a los sulfatos. Solo necesitamos comparar los dibujos de $I\text{-Na}_2\text{SO}_4$ y de $\gamma\text{-K}_2\text{SO}_4$ (Figura 18.5) con las estructuras de la Figura 18.4.

18.5. LOS ELECTRONES DE VALENCIA DEL ALUMINIO METAL

La idea comúnmente aceptada es que, en los metales, los electrones de valencia están distribuidos en una nube deslocalizada que confiere las propiedades conductoras a los metales. Este modelo está muy lejos de los resultados discutidos anteriormente sobre Na y K. Sin embargo, la localización de electrones en huecos podría ser más general al observar los estudios realizados sobre el Al metal [13].

La densidad electrónica de deformación ($\Delta\rho$) de fcc-Al fue computada a partir de *medidas absolutas* de los factores de estructura de cuatro reflexiones que contienen toda la contribución de los electrones de valencia. Las reflexiones (111), (200), (222) y (113) fueron medidas mediante un arduo trabajo experimental [13] por difracción de electrones de haz convergente sobre microcristales (QCBED) (Quantitative Convergent Beam Electron Diffraction).

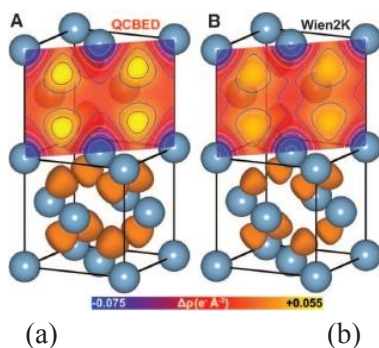


Figura 18.6. Densidad electrónica experimental del Al metal obtenida a partir de intensidades absolutas medidas por QCBED. (a) Máximos experimentales de la densidad residual $\Delta\rho$. (b) Resultados obtenidos a partir de cálculos teóricos con el paquete *Wien2k*. En ambos casos, $\Delta\rho$ se concentra en los 8 huecos tetraédricos en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Reproducido de Nakashima *et al.*, (2011) [13]. Cortesía del autor.

Los resultados están representados en la Figura 18.6 y coinciden con los de Na y K en el sentido de que densidad electrónica residual está concentrada en los huecos tetraédricos localizados en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Estos hechos eran inusuales, si bien algunos científicos lo habían considerado como posible en los primeros años, cuando el modelo del enlace metálico estaba siendo el-

borado. Los resultados experimentales coinciden con los cálculos teóricos. Ambos muestran restos de densidad electrónica en los huecos tetraédricos de una red fcc formada por cationes Al^{3+} , de forma que el Al metal también se comporta como un *electruro*. Estos hechos son de la mayor trascendencia porque son una nueva prueba de la localización de electrones de valencia en una fase metálica a presión ambiente, desafiando así al modelo del *gas de electrones libres*.

Así como los LP localizados en las fases *oP8* y *hP4* de Na y K se correlacionan con las fases cotunnita y Ni_2In de Na_2S y K_2S , la localización de electrones en el Al [sitios (8c) ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) ($Fm\bar{3}m$)], también justifica las estructuras tipo blenda de AlP y AlAs en las que los aniones *formales* P^{3-} y As^{3-} , ocupan $\frac{1}{2}$ de los sitios (8c) en $Fm\bar{3}m$ que son los sitios (4c) en el subgrupo $F\bar{4}3m$ de ZnS.

18.6. LOS ELECTRONES DE VALENCIA DEL CALCIO ELEMENTAL A ALTA PRESIÓN. COMPARACIÓN CON LAS POSICIONES DE LOS ÁTOMOS DE O EN CaO (B1 Y B2)

El mantenimiento de la estructura fcc del Ca, tanto en CaO como en CaF_2 , fue advertido por OKH [14] como un ejemplo de *eutaxia* en los ordenamientos catiónicos (en Griego, bien-ordenado). También advirtieron de que en la formación de la fase B1 de CaO la subestructura de Ca sufre una contracción del 36 % respecto al volumen de la celdilla fcc-Ca del elemento. Sin embargo, la misma red de fcc-Ca sólo se contrae un 6.3 % en la fluorita CaF_2 . La contracción es observable al comparar las Figuras 18.7a y 18.7b y está cuantificada por las respectivas celdas unidad: $a = 5.59$ y 4.81 Å para fcc-Ca y CaO, respectivamente.

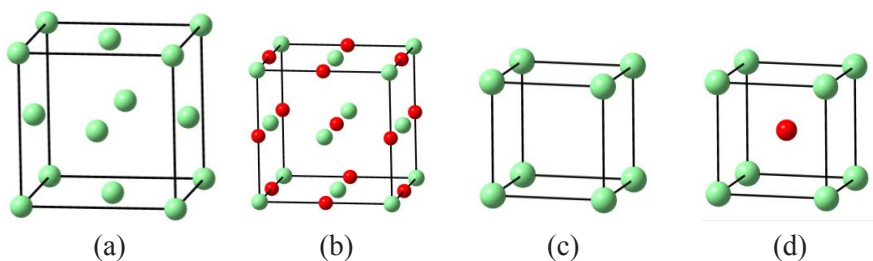


Figura 18.7. (a) Estructura de fcc-Ca a presión ambiente. (b) La subred de fcc-Ca comprimida (36%) cuando un átomo de O por fórmula se inserta para formar CaO (NaCl). (c) La estructura sc-Ca (tipo α -Po) a 32 GPa. (d) Estructura de CaO (CsCl) at 70 GPa, cuya celdilla unidad tiene un valor muy próximo a la del de sc-Ca. Reproducido de Vegas y Mattesini (2010) [22]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

Por su parte, el Ca elemental experimenta la doble transición $fcc \rightarrow bcc \rightarrow sc$ a presiones de 19.5 y 32 GPa, respectivamente [15]. La estructura sc (tipo α -Po), tiene un parámetro de celdilla $a = 2.62 \text{ \AA}$. Paralelamente, el óxido de Ca (CaO) sufre la transición $B1$ (NaCl) $\rightarrow B2$ (CsCl) a $P = 60\text{-}70 \text{ GPa}$ [16] y sorprendentemente, la celdilla unidad de la fase $B2$ ($a = 2.65 \text{ \AA}$) es casi idéntica a la de la fase sc -Ca tal como fue advertido en [17, 18]. Ambas celdillas, sc -Ca y CaO ($B2$) pueden compararse en las Figuras 18.7c y 18.7d.

El hecho importante es que la estructura sc -Ca se alcanza por caminos diferentes, con independencia de si el Ca está como elemento o si forma parte del óxido CaO. La estructura de fcc -Ca, por su parte, cuando se oxida, sufre la severa contracción, descrita anteriormente. Este enigmático comportamiento también lo hemos descrito para otras parejas de estructuras, tales como Ca_2Si/β - Ca_2SiO_4 [14], $BaSn/BaSnO_3$ [19] (Figura 4.10), $LnAl/LnAlO_3$ [20] y Cs_3Bi/Cs_3BiO_3 [21].

18.7. EL EFECTO DE LA PRESIÓN INTERPRETADO POR LOS CÁLCULOS DE LA ELF

Vegas y Mattesini [22] realizaron cálculos de la ELF de las fases fcc y sc del Ca con la intención de obtener datos concretos sobre las relaciones topológicas entre las estructuras del elemento y las de sus correspondientes óxidos $B1$ - y $B2$ -CaO. El fin último era conocer el papel de la presión en la estabilización de esas estructuras.

18.7.1. La estructura ($B1$) de CaO y la estructura de fcc -Ca

Comenzaremos comparando la estructura de fcc -Ca con la de CaO ($B1$). La comparación es importante porque podría explicarnos la razón de la fuerte contracción sufrida por fcc -Ca al insertar los átomos de O. De acuerdo con [22] *tales preguntas nunca se han formulado y, por tanto, no ha habido explicaciones convincentes*".

Las singularidades estructurales del sistema Ca/CaO, nos llevan a formular estas dos preguntas:

- 1) ¿Por qué sc -Ca y CaO ($B2$) tienen la misma estructura y las mismas dimensiones?
- 2) ¿Por qué fcc -Ca se contrae un 36% al formar CaO ($B1$)?

Como veremos, la clave no está solamente en conocer por qué un cierto compuesto adopta una determinada estructura, sino también en explicar sus dimensiones con argumentos físicos. Este problema fue abordado mediante

cálculos de la ELF para las tres fases del Ca (fcc, bcc y sc) [22] aunque aquí nos limitaremos a las fases fcc y sc.

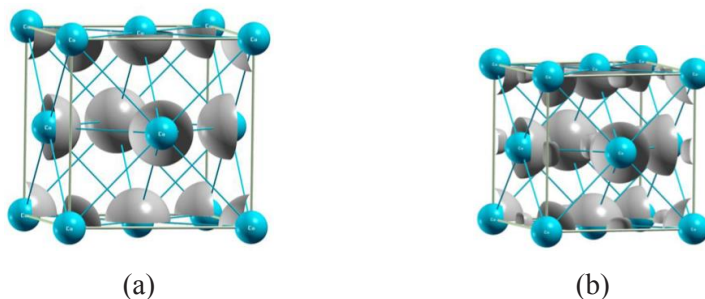


Figura 18.8. (a) Valores de la ELF para fcc-Ca computada a condiciones ambientales teóricas. El único atractor está en las posiciones nucleares. (b) Valores de la ELF en fcc-Ca computados al volumen de la fase B1 de CaO. NNM adicionales aparecen en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ simulando los átomos de O en CaO (ver Figura 18.6b). Reproducido de Vegas y Mattesini [22]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

La ELF de fcc-Ca se calculó inicialmente suponiendo condiciones ambientales teóricas ($a = 5.52 \text{ \AA}$) y el resultado, representado en la Figura 18.8a, sólo muestra atractores (*basins*) en las posiciones nucleares. Los electrones de valencia estarían deslocalizados en toda la celdilla unidad. Sin embargo, si el volumen de la celdilla fcc se reduce al valor de la estructura de CaO (B1) ($a = 4.83 \text{ \AA}$), entonces, aparecen atractores (NNM) en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ que son las posiciones ocupadas por los átomos de O en CaO (B1) (Figura 18.8b).

Este hecho fue explicado claramente en [22]: “*las dimensiones precisas de la fase B1 de CaO son aquéllas que fuerzan a los electrones deslocalizados de los átomos de Ca, a concentrarse como LP en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. En otras palabras, la celda unidad de la fase B1 adquiere el valor al cual los aniones formales (O^{2-}) simulan la presión a la cual se forman los LP en la red metálica*”.

18.7.2. La estructura B2 del CaO y la estructura sc del Ca elemental

Los valores de la ELF en la fase sc-Ca (estable a $P = 32\text{-}42 \text{ GPa}$) fue computado para $a = 2.64 \text{ \AA}$ que es el valor teórico de la estructura B2 de CaO. El resultado fue un solo máximo de la ELF (atractor), localizado en el centro de la celdilla (Figura 18.9b), que coincide con la posición del átomo de O en la estructura B2 del óxido (Figura 18.9c).

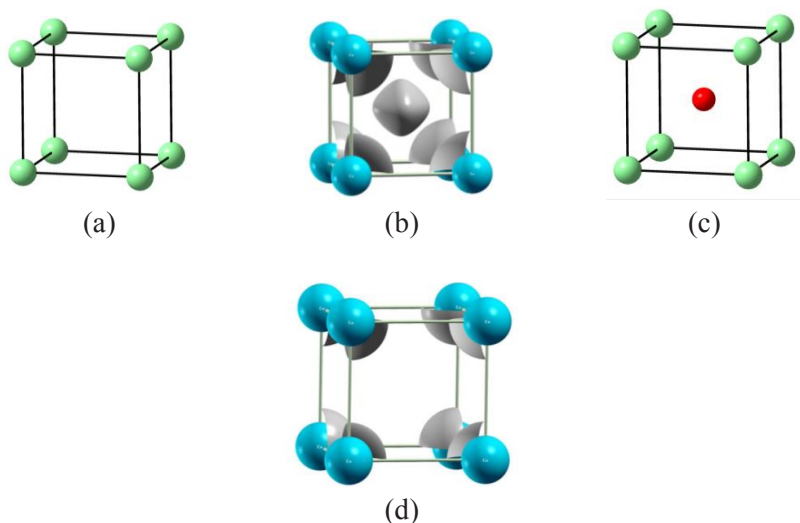


Figura 18.9. (a) Estructura *sc* del Ca a alta presión. (b) Basin de la ELF en dicha estructura calculada a 29 GPa. Los 2 electrones de valencia de los átomos de Ca se localizan en el centro del cubo, formando un par de Lewis semejante a un anión formal O^{2-} y equivalentes al electruro $Ca^{2+}(2e^-)$. (c) Estructura alta presión B2 de CaO. (d) ELF de la red *sc*-Ca expandida que muestra la ausencia de atractores. Reproducido de Vegas y Mattesini [22]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

De nuevo, la localización de los dos electrones de valencia en forma de LP *ocurre a un volumen idéntico al del óxido*, avalando así la equivalencia entre LP y aniones que hemos discutido en otros compuestos (Figuras 18.9b y 18.9c). Cuando la ELF se calcula a un volumen expandido “simulado”, el *basin* de la estructura *sc*-Ca de la Figura 18.9b desaparece como se muestra en la Figura 18.9d.

18.7.3. La aleación BaSn y la perovskita $BaSnO_3$

Volvemos de nuevo a un compuesto ya discutido en el Capítulo 4. Recordemos que el par BaSn/ $BaSnO_3$ condujo a la formulación del concepto que relaciona *oxidación y presión* [19]. La inserción de 3 átomos de O en la estructura B33 de BaSn provoca no sólo su transición $B33 \rightarrow B2$, sino que también impone la dimensión de la celdilla. El volumen del óxido $BaSnO_3$ ($a = 4.108 \text{ \AA}$) es casi idéntico al de la estructura a alta presión B2 de BaSn (*ca.* 4.048 \AA a 4.0 GPa). También en BaSn, la localización de los electrones de valencia ocurre al mismo volumen que en el óxido $BaSnO_3$.

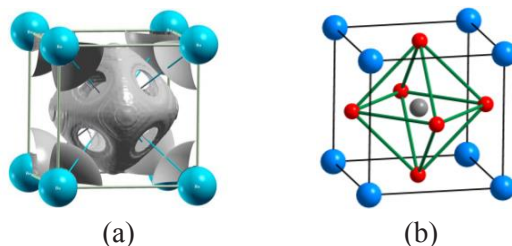


Figura 18.10. (a) Máximos de la ELF en la fase alta presión de la aleación BaSn (B2). La ELF simula el esqueleto octaédrico O_6 alrededor de los átomos de Sn en el óxido $BaSnO_3$ representado en (b). Reproducido de Vegas y Mattesini [22]. Con permiso de la International Union of Crystallography.

La estructura B2 de la aleación BaSn puede interpretarse, en el marco del ZKC. La transferencia de 2 electrones del $Ba \rightarrow Sn$ convertiría a éstos en Ψ -Te que formaría la estructura sc característica del Te. Los 6 electrones de valencia del Te formarían seis enlaces Te-Te de (2c, 2e). Los átomos de O, localizados cerca de los BP, formarían los octaedros SnO_6 . En concordancia, la ELF presenta máximos casi en el centro de las caras del cubo de Ba_8 (en el centro de las distancias Sn-Sn), que es la posición donde se alojan los átomos de O en $BaSnO_3$ (ver Figura 18.10). Además, la ELF muestra la sorprendente formación de atractores entre los *basins* que centran las caras, justo como si fueran las aristas del octaedro de O_6 de la Figura 18.10b (comárese con la Figura 18.10a).

Aunque este hecho fue discutido en el Capítulo 3 al describir los mapas de densidad electrónica absoluta de MgF_2 [23] la novedad del resultado que hemos descrito aquí consiste en que la ELF nos está aportando información no solo sobre posibles enlaces entre átomos de O sino también sobre posibles enlaces entre los *basins* que centran las caras del cubo Ba_8 (Figura 18.10).

18.8. EL NUEVO CONCEPTO DE MIAO Y HOFFMANN: ENLACES ENTRE ELECTRONES DE VALENCIA LOCALIZADOS. EL CONCEPTO DE QUASI-ÁTOMOS INTERSTICIALES (ISQs)

La especulación sobre posibles enlaces entre *basins* (NNM) se hace más plausible al considerar los cálculos aplicados a otros metales [24, 25] en los cuales, los electrones se separan de la red catiónica global y se localizan en huecos como se demostró para los metales Na, K y Ca. La novedad de ese estudio [24] radica en que esos electrones, definidos por los autores

“como quasi-átomos intersticiales (**ISQs**)”, *pueden formar enlaces entre los mismos electrones así como con otros átomos vecinos*”. Así, a 800 GPa, el magnesio transita de hcp \rightarrow sh (hexagonal simple) y los valores de la ELF muestran que cada electrón de valencia (**ISQs**) se aloja en un prisma trigonal Mg_6 de la red sh (Figura 18.11b).

Como se muestra en la Figura 18.11b, la densidad electrónica aparece como una nube bidimensional deslocalizada entre dos planos de *cores* de Mg, en concordancia con el carácter metálico predicho por los cálculos. Esta nube se podría describir como una red tipo grafeno de electrones individuales (**ISQs**) enlazados entre sí. La fase sh sería, pues, un electruro $Mg^{2+}(e^-)_2$ en la que los **ISQs** se enlazan al igual que los átomos de B en MgB_2 (Figura 18.11a).

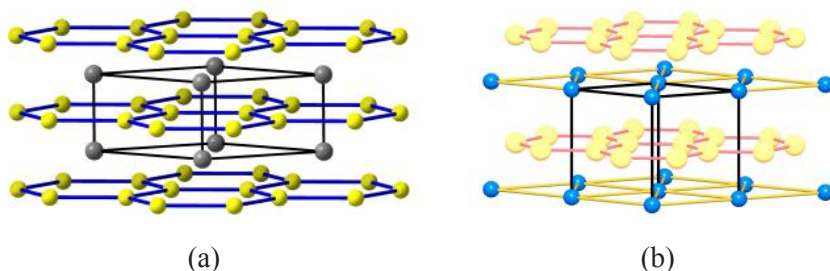


Figura 18.11. (a) Estructura de MgB_2 . Mg: gris, B: amarillo. (b) Estructura de sh-Mg. Mg: azul. Los círculos amarillos difusos representan **ISQs** que forman enlaces simulando a los átomos de B en MgB_2 .

Este concepto guarda relación con un estudio teórico dedicado al mecanismo de formación de los NNM en enlaces homopolares [26] en el cual se contemplaron dos formas de convertir un punto crítico de enlace en un NNM a medida que disminuye la distancia internuclear. El mecanismo más simple se observa en la molécula de F_2 donde a distancias cortas, el punto crítico de enlace se descompone en un NNM y dos nuevos puntos críticos de enlace, todos en la línea que une los núcleos de átomos de F. Los nuevos enlaces entre el máximo no nuclear (NNM) y los *cores* de F podría verse como un antecedente de los enlaces propuestos en [24].

Si aplicáramos este modelo a la resultados de la ELF en BaSn (Figura 18.10a), las aristas del octaedro podrían considerarse como enlaces entre los *basins* que centran las caras del cubo [22]. La posibilidad de encontrar puntos críticos de enlace en el centro de esas aristas está siendo explorada.

18.9. LA EXPLICACIÓN DE UNA ESTRUCTURA PREDICHA: CaC

Quizás sea el momento de comentar la diferencia conceptual entre Predicción y Explicación. Este aspecto fue tratado en el Capítulo 1 y ahora será revisado teniendo en cuenta los nuevos hechos descritos a lo largo del texto.

Como ejemplo, hemos seleccionado la estructura real B33 de CaSi (*Cmcm*) junto a la estructura relacionada (*Imma*) del carburo CaC. La estructura CaC no se ha observado experimentalmente pero se ha predicho como una fase termodinámicamente estable o metaestable en el rango de 57-100 GPa usando algoritmos evolutivos de composición variable [27].

La estructura de la fase de Zintl CaSi, estable en condiciones ambientales, fue descrita en el Capítulo 5 (Figura 5.7) y la aleación isoestructural BaSn (B33) en el Capítulo 4 (Figura 4.10). B33 está formada por bloques de prismas trigonales de Ca_6Si centrados por átomos de Si que, conectados, forman un cadena infinita de átomos bi-conectados de Ψ -S como se muestra en la Figura 18.12a. Hay que recordar (Capítulos 4 y 6) que el espacio entre bloques contiguos forman fragmentos de fcc-/bcc-Ca. (Figura 18.12b).

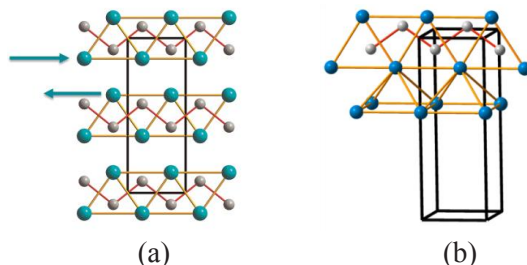


Figura 18.12. (a) Estructura B33 (*Cmcm*) de CaSi, proyectada sobre ab , con los bloques de prismas trigonales de Ca_6Si . Ca: azul, Si: gris (véase Figura 5.7). (b) Representación parcial de la estructura para resaltar que los espacios entre bloques trigonales son fragmentos de una red fcc- o bcc-Ca [28].

Una regla de oro establece que si una estructura dada, por ejemplo CaSi, tuviera que ser adoptada por un elemento más ligero del Grupo (en este caso el carbono), para obtener CaC, la estructura B33 sólo se estabilizaría bajo condiciones de alta presión. Recordemos que la predicción de estabilidad de la estructura de CaC estaría en el rango de 57-100 GPa. La estructura predicha, nunca sintetizada, está representada en Figura 18.13a y es digno de mención que *no es* B33, si bien, guarda ciertas semejanzas con ella (CaSi) [28], que discutiremos a continuación.

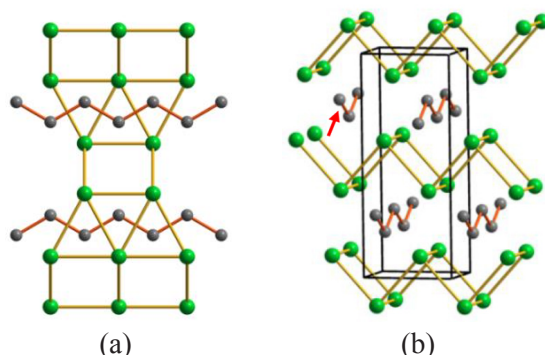


Figura 18.13. (a) Estructura *Imma* del CaC proyectada sobre el plano *ac*. Los prismas trigonales de Ca_6 (verde) están centrados por los átomos de C (negro). Estos forman cadenas infinitas (marcadas en rojo) similares a las de Si en la estructura B33 de la Figura 18.12a. (b) Vista lateral de la estructura CaC para mostrar los espacios entre los bloques de prismas trigonales en (a). A diferencia de la estructura B33, forman fragmentos ligeramente distorsionados de una red *sc*-Ca. Compárese con la Figura 18.12b.

CaC es ortorrómbico (*Imma*) y al igual que CaSi, contiene bloques de prismas trigonales Ca_6 , centrados por átomos de C que cuando se conectan forman cadenas en *zigzag* con distancias de enlace C–C de 1.55 Å (a 57.5 GPa). Las cadenas de C, marcadas con líneas rojas en la Figura 18.13a, cumplen el ZKC puesto que la transferencia de 2 e^- del $\text{Ca} \rightarrow \text{C}$ convierte a los átomos C en átomos de $\Psi\text{-O}$ bi-conectados de acuerdo con la regla 8-N.

Las estructuras de CaSi (*Cmcm*) y CaC (*Imma*) difieren, sin embargo, en la forma de los espacios entre los bloques de prismas trigonales. En CaSi los espacios son fragmentos de una estructura *bcc* o *fcc* de Ca (Figura 18.12b), mientras que en CaC los espacios correspondientes forman escalas dobladas con un ángulo diédrico de 85.7°. Dichos espacios se han representado en perspectiva en la Figura 18.13b, que es una vista lateral de la Figura 18.13a.

Lo importante es que la estructura de CaSi (Figura 18.12a) puede transformarse idealmente en la estructura de CaC (Figura 18.13a) (*Cmcm* \rightarrow *Imma*) cuando dos bloques contiguos de prismas trigonales en CaSi se desplazaran en sentidos opuestos, uno respecto a otro, como indican las flechas de la Figura 18.12a. Un desplazamiento de $\frac{1}{4}$ del eje horizontal convierte los fragmentos de *bcc*-Ca de la Figura 18.12 en fragmentos de la estructura de *sc*-Ca de la Figura 18.13b [28], una descripción que difiere de la publicada en [27].

Las diferencias estructurales entre CaSi y CaC evidencian que *los elementos sufren sus propias transiciones de fase, incluso en presencia de otros átomos* [35, 36]. Es decir, a $P > 57$ GPa la formación de CaC conlleva la estabilización de fragmentos de la estructura de sc-Ca y, en consecuencia, la estructura predicha para CaC debe cumplir varias condiciones:

- 1) Al igual que los compuestos MX ($M =$ metal alcalinotérreo; $X =$ teluro) CaC tiende a formar la estructura B33 compuesta por bloques de prismas trigonales.
- 2) Debe satisfacer el concepto de Zintl-Klemm formando cadenas en zigzag de Ψ -O bi-conectados (Figura 18.13a).
- 3) Los fragmentos de Ca deben conformarse a la estructura de la fase del Ca estable a esa presión- en este caso, sc-Ca (Figura 18.13b).

La estructura sc-Ca se podría recomponer idealmente a partir de los fragmentos representados en la Figura 18.13b si, una vez eliminadas las cadenas de C, los fragmentos de sc-Ca se movieran en la manera marcada por la flecha roja en la Figura 18.13b. En esos fragmentos, el ángulo de 85.7° (casi 90°) y las distancias Ca-Ca ($d = 2.77 \text{ \AA}$) son comparables al parámetro de celda sc ($a = 2.62 \text{ \AA}$) a 39 GPa [15]. Es posible que a la presión de la transición (alrededor de 32 GPa), el parámetro de celdilla de sc-Ca se aproximara más al valor predicho de 2.77 \AA .

Lo verdaderamente relevante es que a la presión a la que se obtendría el carburo CaC, la fase bcc del Ca ya no es estable y por lo tanto, la estructura que contendría fragmentos bcc-Ca (B33) tampoco lo fuera, provocando que CaC sufriera la transición $Cmcm \rightarrow Imma$ que conlleva la transición $bcc \rightarrow sc$ de los fragmentos de Ca. La estructura *predicha* para CaC se *explica*, pues, en términos del ZKC y también por el papel prevalente que juegan las subredes metálicas, al *sufrir sus propias transiciones de fase*.

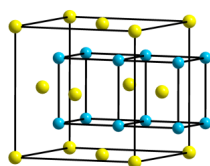
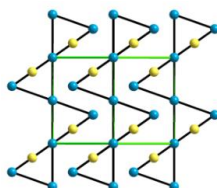
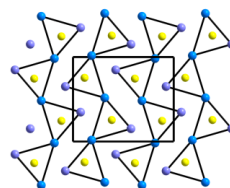
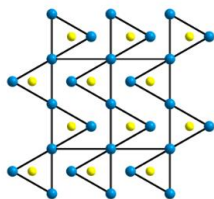
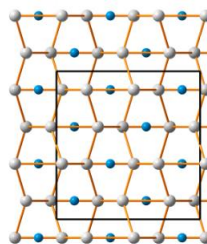
18.10. LAS PREDICCIONES DE ESTABILIDAD SEGÚN LA TERMODINÁMICA BASADA EN VOLÚMENES. VBT Y CRISTALOGRAFÍA

No deberíamos finalizar este texto sin hacer un breve comentario a otro puente que conecta predicción y explicación en el trabajo de Vegas, Liebman y Jenkins [29], que trata sobre la predicción tanto termodinámica como estructural de los compuestos Na_2SO_2 y Na_2SeO_2 . El trabajo pone de manifiesto cómo la unión de dos ramas tan diferentes de la ciencia (la termodinámica y la cristalografía) puede, no solo predecir, sino también

explicar aspectos cruciales de las estructuras. En esta línea de pensamiento podemos citar por ejemplo los estudios realizados en [30, 31], que combinan ideas termodinámicas sencillas (obtenidas por medio de la termodinámica basada en volúmenes VBT) [32, 33] con conceptos de la ciencia estructural.

Como vimos en el Capítulo 1 la termodinámica basada en volúmenes (VBT) [32] no requiere detalles estructurales y descansa sólo en el conocimiento del volumen de la fórmula unidad a estudiar. Sin embargo, combinada con el concepto oxidación-presión de Vegas [2] permite desvelar nuevos detalles estructurales, como se puso de manifiesto en [29].

Hemos probado reiteradamente que la inserción de átomos de O en una aleación produce el mismo efecto que la aplicación de presión. Ejemplos de este concepto se han discutido en los Capítulos 4 y 7. También podemos recordar la existencia de una relación directa entre las subestructuras $[\text{Na}_2\text{S}]$ y el contenido en oxígeno de los óxidos Na_2SO_x , así como la acción opuesta (a la presión) de la temperatura, en forma de expansión de la red [22, 34]. En Na_2S , experimentos a alta presión mostraron la doble transición $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In}$ [34, 36] (Capítulo 7).

(a) CaF_2 (Na_2S , $\text{Na}_2\text{SO}_2?$)(b) Ni_2Al (Na_2SO_3)(c) PbCl_2 (NaKSO_4 , K_2SO_4 , ht- Na_2SeO_4)(d) Ni_2In (ht-I- Na_2SO_4 , ht- K_2SO_4)(e) TiSi_2 (Na_2SO_4 -thenardite, Na_2SeO_4)

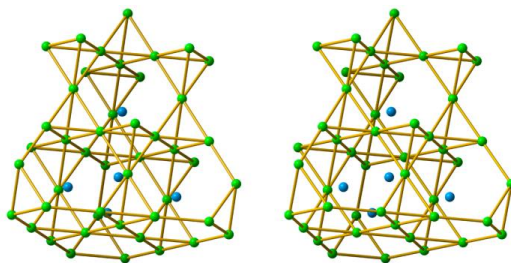
(f) MgCu_2 (MgAl_2O_4 , Na_2MoO_4)

Figura 18.14. Estructuras parciales $[\text{M}_2\text{S}]$ en los óxidos M_2SO_x ($x = 3-4$) como muestra la Tabla 18.1. (a) Estructura anti-fluorite de Na_2S en condiciones normales. (b) Estructura parcial $[\text{Na}_2\text{S}]$ tipo Ni_2Al ($P3$) en Na_2SO_3 . (c) Estructura anti- PbCl_2 ($Pnma$) de la fase alta presión de Na_2S . (d) La fase tipo Ni_2In ($P6_3/mmc$) de Na_2S a alta presión. Na: azul, S: amarillo. (e) Estructura tipo TiSi_2 estabilizada por la subred $[\text{Na}_2\text{S}]$ en Na_2SO_4 (thenardita). Si: gris, Ti: azul. (f) Estereopar de la estructura tipo MgCu_2 estabilizada en las espinelas Al_2MgO_4 y Na_2MoO_4 . Al/Na: verde, Mg/Mo: azul.

Sin embargo, un estudio completo que comprende los sulfatos y seleniatos alcalinos [36] muestra que la doble transición sería sólo una parte de la secuencia completa de transiciones que sufrirían los sulfuros M_2S en condiciones extremas de P y T. El conjunto parcial de estructuras, representadas en la Figura 18.14, sería:



Parte del camino de transiciones [36] está reproducido en el Esquema 1 del Capítulo 7.

18.10.1. La estabilidad de Na_2SO_2 y Na_2SeO_2 con estructura tipo anti-fluorita

Varias de las estructuras binarias descritas más arriba, se corresponden con las subestructuras M_2S de sulfitos y sulfatos alcalinos, recogidos en la Tabla 18.1. Así, en Na_2SO_3 la subred $[\text{Na}_2\text{S}]$ es tipo Ni_2Al , mientras que en la fase V- Na_2SO_4 (thenardita), estable a T ambiente, la subred es tipo TiSi_2 . A alta temperatura la thenardita se transforma en I- Na_2SO_4 cuya subred Na_2S es tipo Ni_2In . La estructura PbCl_2 (cotunnita) no se ha encontrado en Na_2SO_4 , pero está presente en la fase a temperatura ambiente de K_2SO_4 así como en el sulfato doble NaKSO_4 . Nótese que la doble transición espinela \rightarrow thenardita \rightarrow Ni_2In (no observada en Na_2SO_4) ocurre en Na_2MoO_4 a T crecientes porque los grupos MoO_4 se comportan en muchos casos como los sulfatos (véase Tabla 18.1).

Tabla 18.1. Las estructuras involucradas en el paseo estructural desde la fluorita a las fases de Laves. hp: alta presión, ht: alta temperatura, rt: temperatura ambiente.

CaF ₂ fluorita	Ni ₂ Al	PbCl ₂ Cotunnita	Ni ₂ In	TiSi ₂	MgCu ₂ Fases de Laves
ht-Li ₂ SO ₄			hp-Li ₂ SO ₄		
Na ₂ SO ₂ Na ₂ SeO ₂	Na ₂ SO ₃ Na ₂ SO ₂	NaKSO ₄ ht-Na ₂ SeO ₄	ht-I-Na ₂ SO ₄	rt-Na ₂ SO ₄ rt-Na ₂ SeO ₄	
		rt-K ₂ SO ₄	ht-K ₂ SO ₄		
			Na ₂ MoO ₄	Na ₂ MoO ₄	Na ₂ MoO ₄

Los datos de la Tabla 18.1 muestran que un mayor contenido en O equivale a la aplicación de una mayor presión sobre los compuestos M_2S que forman las subestructuras catiónicas de los sulfatos. Dentro de este esquema, se ha sugerido la posible existencia del sulfoxilato Na₂SO₂ [29, 56], cuyo menor contenido en O, en términos del concepto “oxidación-presión”, le haría adoptar una estructura más próxima a la fase estable de Na₂S a presión ambiente (la estructura anti-CaF₂ de la aleación padre Na₂S). Los datos termodinámicos apuntan a una síntesis más favorable del compuesto análogo Na₂SeO₂.

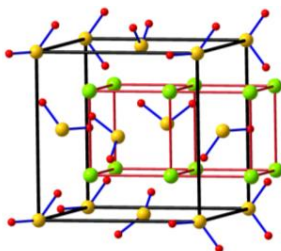


Figura 18.15. Estructura anti-CaF₂ predicha para Na₂SO₂ y Na₂SeO₂ mediante cálculos de VBT. Los aniones formales [XO₂]²⁻ forman un ordenamiento fcc con todos los tetraedros ocupados por los átomos de Na (verde). S/Se: ocre, O: rojo.

La estructura propuesta para ambos compuestos Na₂SO₂ y Na₂SeO₂ está representada en la Figura 18.15. Conviene recordar que a alta temperatura Li₂SO₄ es también anti-CaF₂ como consta en la Tabla 18.1 (véase Capítulo 7, Figura 7.3).

Wiench [37] bajo la dirección de Jansen (comunicación privada) trataron infructuosamente de sintetizar Na₂SO₂ por reacción a alta temperatura de Na₂O₂ con azufre en ampolla cerrada al vacío. Esta vía de síntesis resultó infructuosa y una posible razón de ello, fuera las condiciones de alta temperatura empleadas. Por ello, en [29] se propusieron nuevas vías de síntesis a más bajas temperaturas, según las magnitudes derivadas de los cálculos de VBT

[38, 39]. Posteriormente, conocimos que Makarov y colaboradores habían observado el anión $(\text{SO}_2)^{2-}$ en disolución, lo cual parecía confirmar nuestro trabajo sobre este punto [40, 41].

La teoría de VBT es una herramienta apropiada para determinar la estabilidad de estos compuestos en términos de sus magnitudes ΔH_f° y ΔG_f° . Nuestro estudio fue ampliado a la familia completa de oxisales de fórmula $M_2\text{SO}_x$ ($x = 1-4$) y $M_2\text{S}_2\text{O}_x$ ($x = 3-7$), con una especial atención a Na_2SeO_2 .

Normalmente, cuando los datos termodinámicos standard, ΔH_f° o ΔG_f° de una en serie de oxisales, como por ejemplo NaClO_x , se representan en función del número de átomos x presentes, suele obtenerse una variación irregular. Sin embargo, en claro contraste, en el único caso del elemento azufre, tal representación muestra un fenómeno diferente. En los datos para las oxisales $M_2\text{SO}_x$ y $M_2\text{S}_2\text{O}_x$ ($x < 8$), donde $M =$ metal alcalino [42-44], la representación de las magnitudes ΔH_f° o ΔG_f° en función de x es lineal, con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.990$ [29]. *Dicha linealidad implica que la energía de estabilización es constante para cada átomo de O que se añade al átomo de S de la aleación original Na_2S .*

18.10.2. Entalpías de formación y energías de Gibbs para los Sulfoxilatos, $M_2\text{SO}_x$ y $M_2\text{S}_2\text{O}_x$

La interpolación en las representaciones lineales de ΔH_f° ($M_2\text{SO}_x$, c) frente a x (columnas 1, 2, 6, 9 y 10 en la Tabla 1 de la referencia [29]) para $x = 2$ condujo a la predicción de datos termodinámicos para $M_2\text{SO}_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Las energías de formación de Gibbs para los sulfoxilatos de Na y de K están recogidas en la Tabla 2 de [29]. La linealidad de esas representaciones permite la interpolación directa, y con precisión razonable, de datos inexistentes. Mediante el uso de VBT [38], se estimaron los valores de las entropías absolutas y, a partir de ellos, los valores standard de ΔS_f° con los que se calcularon los valores de ΔG_f° de las sales.

La síntesis de Na_2SO_2 al burbujear SO_2 a través de una disolución de Na en NH_3 líquido, sugerida por Vegas, resultó energéticamente favorable ($\Delta G_f^\circ \sim -500 \text{ kJ mol}^{-1}$). Sin embargo, el análisis de su estabilidad frente a la descomposición resultó dudoso, mientras que el compuesto análogo Na_2SeO_2 se mostraba como un material de síntesis más favorable y, además, estable frente a la desproporción en Na_2Se y Na_2SeO_4 [29]. La estabilidad de los compuestos análogos Cs_2SO_2 y K_2SO_2 , tampoco parece ofrecer dudas. Al igual que en Na_2SO_2 , las subredes $[\text{M}_2\text{Se}]$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$) deberían ser del tipo anti- CaF_2 como la representada en la Figura 18.15.

Haciendo uso de las reglas isomegéticas [45], los valores estimados de los volúmenes de Na_2SO_2 y Na_2SeO_2 para $Z = 4$ conducirían a parámetros de celda de $a = 6.78$ y 6.99 \AA , respectivamente para celdillas cúbicas (Figura 18.15), valores comparables al de Na_2S ($a = 6.54 \text{ \AA}$). La confirmación experimental de estos resultados sería deseable.

La predicción de compuestos inorgánicos, por medio de la termodinámica (previa a la síntesis), podría verse como una tarea especulativa y, por tanto, fuera del campo de la cristalografía. Sin embargo, estos resultados demuestran que, partiendo del concepto oxidación-presión, las predicciones *son* posibles y que, cuando estas se apoyan en cálculos de la VBT, se pueden obtener nuevos conocimientos tanto sobre la estabilidad de los compuestos como sobre su estructura y dimensiones. Ambos conceptos, al igual que otros desarrollados en este texto, tiene un efecto sinérgico por el que predicción y explicación devienen inseparables. El lector encontrará en la referencia [29] una gran riqueza de datos termodinámicos que pueden servir para anticipar nuevas rutas sintéticas para los compuestos estudiados.

18.11. CONCLUSIONES

Los hechos discutidos en este capítulo contribuyen a la comprensión de muchos hechos estructurales. Si los correlacionamos con la localización de los átomos de O en óxidos binarios y ternarios de los elementos del Bloque- p (aluminatos y silicatos) descritos en los Capítulos 12 a 14, podemos concluir que las estructuras están gobernadas por los esqueletos catiónicos (en términos clásicos) y por tanto, por la forma en que se distribuyen los electrones de valencia de las subestructuras catiónicas.

Las estructuras elementales (también las aleaciones) pueden dividirse en dos grupos principales:

- 1) Las del Bloque p , que satisfacen los principios del modelo de VB, con enlaces dirigidos de (2c, 2e) (BP) y pares de Lewis (LP).
- 2) Aquellas que forman empaquetamientos compactos (fcc, hcp, sc, sh) cuyos electrones de valencia se localizan en sus huecos.

Hemos visto que los óxidos del primer grupo cumplen el Concepto de Zintl-Klemm Extendido. Los esqueletos de unos elementos del Bloque p se transforman en los de otros elementos del mismo Bloque y, por su parte, los átomos de O siempre se sitúan en la proximidad de los pares de electrones que forman los BP y los LP.

Para los compuestos considerados metálicos (Grupo 2) los resultados que hemos proporcionado están fuera de lo común, es decir, inesperados, a pesar de que la concentración de los electrones de valencia de los metales en los “huecos” es una idea postulada hace muchos años. Así, Sakata y Sato [46] encontraron NNM en los enlaces Si–Si al aplicar métodos de máxima entropía (MEM) a factores de estructura obtenidos experimentalmente [47].

Larsen y Hansen [48] encontraron densidad electrónica residual en los mapas de $\Delta\rho$ obtenidos a partir de datos experimentales de difracción de rayos X de alta precisión con Be elemental. Los máximos se encontraban en los huecos tetraédricos de la estructura de hcp-Be. NNM similares fueron observados por Iversen *et al.* [49] al aplicar MEM a los datos de rayos X de Larsen y Hansen [48]. Los resultados tienen interés porque los mapas obtenidos a partir del método de máxima entropía (MEM) no mostraban enlaces directos Be–Be. Por el contrario, el esqueleto de átomos de Be está conectado a través de una red tri-dimensional de enlaces entre átomos de Be y NNM por una parte y también entre máximos no nucleares. Martín-Pendás *et al.*, [26] encontraron los mismos máximos que Iversen mediante cálculos en clusters de Be. Por el contrario, Jayatilaka [50] no los observó usando los mismos datos de Larsen [48]. Este patrón guarda una estrecha relación con el modelo de ISQs descrito anteriormente en la sección 18.8.

De acuerdo con estos NNM, la estructura tipo wurtzita de BeO podría explicarse si se admite que los átomos de O se sitúan en los mismos huecos tetraédricos dónde se localizan los pares de electrones en hcp-Be. Recordemos los enlaces descritos en [26] entre NNM y los cores de átomos de F. Los resultados son controvertidos pero la controversia sobre la aparición de NNM puede resolverse si en los cálculos se permite la variación de las coordenadas atómicas, como han sugerido Martín-Pendás *et al.*, (1999) [26]. En esas condiciones, los NNM de la densidad electrónica “*parecen ser la regla, y no la excepción, entre interacciones homopolares*”.

No podemos dejar de recordar el atractor de la ELF observado en el subóxido $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$ que se discutió en el Capítulo 11 y que respalda la tendencia a preservar la topología de estructuras de los elementos en sus óxidos. Recordemos que el compuesto inicial Ca_4Sb_2 , no satisfacía las reglas de valencia del Concepto de Zintl [51]. Una nueva determinación estructural reveló la presencia de un átomo de O en el centro de un octaedro OCa_6 [52] de manera que el compuesto real era $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Cálculos de la ELF realizados posteriormente sobre la subred $[\text{Ca}_4\text{Sb}_2]$ del óxido [53]

confirmaron un único *bassin* (electruro) en el centro de los octaedros Ca_6 : *justo en la posición de los átomos de O en Ca_2Sb_2O* (Capítulo 11).

La primera idea que liga los aniones con la densidad de carga [2] sugería que el conjunto de aniones podrían jugar el papel de una nube electrónica deslocalizada, supuesta en los metales puros. Posteriormente, fue avanzando la observación de los NNM [9, 10, 18, 22, 24, 53-55]. Las primeras sugerencias, principalmente basadas en similitudes estructurales han sido después confirmadas tanto por experimentos a alta presión como por cálculos teóricos.

De todas las ideas y datos experimentales reseñados a lo largo del texto podemos concluir que las primeras expectativas basadas en similitudes estructurales han sido confirmadas posteriormente mediante experimentos a alta presión y por cálculos teóricos. El resultado es que las estructuras de los elementos y de las aleaciones perviven en sus óxidos. A veces deformada, a veces inalterada, o en ocasiones transformada por las leyes del Concepto de Zintl-Klemm, las estructuras elementales son la clave para comprender las estructuras más complejas. De los datos proporcionados en este libro podemos comprenderlas mucho más fácilmente si entrelazamos estos conceptos.

Los elementos no necesitan romperse en átomos para formar una estructura compleja. Pueden romperse en fragmentos, pueden distorsionar sus esqueletos, pueden transformarse en otras estructuras por efecto de la transferencia de carga o por efecto de la presión y/o temperatura, pero el patrón original de las fases elementales es preservado en muchos casos y transferido, incluso al añadir progresivamente más átomos a la red original, como ocurre en la secuencia de compuestos $hP4-Na \rightarrow hp-Na_2S \rightarrow ht-I-Na_2SO_4$ (véanse referencias [35, 36]).

Cuando se combinan conceptos como la relación oxidación-presión (también el papel de la temperatura al invertir una transición que había sido inducida por la oxidación) con otros como el Concepto de Zintl-Klemm Extendido, el concepto de isolobularidad de Hoffmann, la hipervalencia y la equivalencia entre pares de electrones y aniones, *comprendemos las estructuras con mayor profundidad*.

Los resultados son especialmente importantes cuando se interpretan las transiciones de fase. Muchas de ellas, que se habían contemplado como hechos aislados, adquieren ahora pleno sentido físico cuando se las ve como parte de un esquema más amplio experimentado por varias familias de com-

puestos cuyos caminos se solapan tal como recoge el Esquema 1 del Capítulo 7 [35, 36] así como los esqueletos representados en la Figura 18.14.

Con estos nuevos conceptos, no sólo describimos las estructuras sino que también quedan explicadas sobre fundamentos físicos y químicos más universales.

RESUMEN

Experimentos de alta presión sobre los metales Na y K han mostrado la estabilidad de las estructuras *oP8* y *hP4* para ambos metales. Estas estructuras corresponden a las subestructuras de Na y K de las estructuras cotunnita y Ni_2In de los sulfuros Na_2S y K_2S . A las presiones de los experimentos, las muestras de Na y K se vuelven incoloras indicando que los electrones de valencia se han separado y apareado en los sitios ocupados por los átomos de S en los sulfuros. Un estudio teórico similar se ha realizado sobre las fases fcc y sc del calcio metal en comparación con las estructuras B1 y B2 de CaO. El resultado es que las dimensiones precisas de la celda unidad de la fase B1 son aquéllas que fuerzan a que los electrones de valencia deslocalizados en los átomos de Ca se concentren como LP a $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. En otras palabras, la celdilla unidad de la fase B1 tiene el valor al cual los aniones formales O^{2-} mimetizan la presión a la cual los electrones se aparean como LP formando electruros. En la fase sc, los dos electrones de valencia también se localizan como LP a un volumen idéntico al de la fase B2 del óxido CaO, en concordancia con la *equivalencia entre oxidación y presión* y también con la *equivalencia entre Pares de Lewis (LP) y aniones*, como se ha discutido en otros Capítulos. En los datos de las oxisales M_2SO_x y $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_x$ ($x < 8$) ($\text{M} = \text{Metal alcalino}$), la representación de magnitudes tales como ΔH_f^0 o ΔG_f^0 en función de x se ajustan a una recta con coeficiente de correlación $R^2 = 0.990$. Dicha linearidad implica que la energía de estabilización es constante para cada átomo que se añade idealmente a un átomo de S en la aleación Na_2S . El comentario final trata de destacar que la “predicción” o la “descripción” de las estructuras no equivalen a su “explicación”.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Thom R. and Noël E. (1991) *Prédire n'est pas expliquer*. 2ème Éd. Éditions Eshel: Paris.
- [2] Vegas A. and Martínez-Cruz L.A. (1995) A study of cation arrays in MB_2 , MB_4 and MB_6 borides. Part II. Cluster formation and bond-

- ing aspects. *Z. Kristallogr.* **210**, 581-584. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.8.581>
- [3] Vegas A., Santamaría-Pérez D., Marqués M., Flórez M., García-Baonza V. and Recio J.M. (2006) *Acta Cryst. B* **62**, 220-227. <https://doi.org/10.1107/S0108768105039303>
- [4] Marqués M., Flórez M., Recio J.M., Santamaría-Pérez D., Vegas A. and García-Baonza V. (2006) *J. Phys. Chem. B* **110**, 18609-18618. <https://doi.org/10.1021/jp063883a>
- [5] Luo H., Greene G. and Ruoff A.L. (1993) β -Po phase of sulfur at 162 GPa: X-ray diffraction study to 212 GPa. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2943-2946. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2943>
- [6] Tamm T. and Pyykkö P. (2002) Possible high-pressure structures of sulfur trioxide. *Chem. Comm.* **2002**(4), 336-337. <https://doi.org/10.1039/b107778c>
- [7] Gregoryanz E., Lundegaard L.F., McMahon M.I., Guillaume C., Nelmes R.J. and Mezouar M. (2008). Structural Diversity of Sodium. *Science*, **320**, 1054-1057. <https://doi.org/10.1126/science.1155715>
- [8] Vegas A., Grzechnik A., Syassen K., Loa I., Hanfland M. and Jansen M. (2001) Reversible phase transitions in Na_2S under pressure: a comparison with the cation array in Na_2SO_4 . *Acta Cryst. B* **57**, 151-156. <https://doi.org/10.1107/S0108768100016621>
- [9] Marqués M., Ackland G.J., Lundegaard L.F., Stinton G., Nelmes R.J. and McMahon M.I. (2009). Potassium under Pressure: A Pseudobinary Ionic Compound. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 115501(4). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.11550>
- [10] Ma Y., Eremets M., Oganov A.R., Xie Y., Trojan I., Medvedev S., Lyakhov A.O., Valle M. and Prakapenka V. (2009). Transparent dense sodium. *Nature*, **458**, 182-183. <https://doi.org/10.1038/nature07786>
- [11] Lundegaard L.F., Marqués M., Stinton G., Ackland G.J., Nelmes R.J. and McMahon M.I. (2009). Observation of the *oP8* crystal structure in potassium at high pressure. *Phys. Rev. B*, **80**, 020101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.020101>
- [12] Vegas A., Grzechnik A., Hanfland M., Mühle C. and Jansen M. (2002). Antifluorite to Ni_2In -type transition in K_2S at high pressures. *Solid State Sci.* **4**, 1077-1081. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)01360-2](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)01360-2)

- [13] Nakashima Ph.N.H., Smith A.E., Etheridge J. and Muddle B.C. (2011). The bonding electron density in aluminum. *Science*, **331**, 1583-1586. <https://doi.org/10.1126/science.1198543>
- [14] O'Keeffe M. and Hyde B.G. (1985) An alternative approach to non-molecular crystal structures with emphasis on the arrangements of cations. *Struct. Bond.* **61**, 77-144. <https://doi.org/10.1007/BFb0111193>
- [15] Olyjnik H. and Holzapfel W.B. (1985) High-pressure structural phase transition in Mg. *Phys. Rev. B* **31**, 4682-4683. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.4682>
- [16] Jeanloz R., Ahrens T.J., Mao H.K. and Bell P.M. (1979) B1-B2 Transition in Calcium Oxide from Shock-Wave and Diamond-Cell Experiments. *Science* **206**, 829-830. <https://doi.org/10.1126/science.206.4420.829>
- [17] Vegas A. and Tranqui D. (1996). A new look at simple structures: the alkaline earth chalcogenides. *Acta Cryst. A* **52**, C333. <https://doi.org/10.1107/S0108767396086205>
- [18] Vegas A. (2000) Cations in Inorganic Solids. *Crystallogr. Rev.* **7**, 189-283. <https://doi.org/10.1080/08893110008044245>
- [19] Martínez-Cruz L. A., Ramos-Gallardo A. and Vegas A. (1994) MSn and MSnO₃ (M = Ca, Sr, Ba): New Examples of Oxygen-Stuffed Alloys. *J. Solid State Chem.* **88**, 594-596. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1186>
- [21] Zoche N. and Jansen M. (1997b) Die Kristallstrukturen von CsBiO₂ und Cs₃BiO₃. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 832-836. <https://doi.org/10.1002/zaac.199762301131>
- [22] Vegas A. and Mattesini M. (2010) Towards a generalized vision of oxides: Disclosing the role of anions and cations in determining unit cell dimensions. *Acta Cryst. B* **66**, 338-349. <https://doi.org/10.1107/S0108768110013200>
- [23] Niderauer K. and Göttlicher S. (1970) Elektronendichte in Magnesiumfluorid. *Z. angew. Physik.* **29**, 16-21.
- [24] Miao M-S. and Hoffman R. (2014) High pressure electrides: A predictive Chemical and physical theory. *Acc. Chem. Res.* **47**, 1311-1317. <https://doi.org/10.1021/ar4002922>
- [25] Miao M-S. and Hoffman R. (2015) High pressure electrides: The Chemical nature of interstitial quasiatoms. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 3631-3637. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00242>

- [26] Martín-Pendás A., Costales A., Mori-Sánchez P. and Luaña V. (1999) Nonnuclear Maxima of the Electron Density. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1930-1933. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.1930>
- [27] Li Y-L., Wang Sh-N., Oganov A.R., Gou H., Smith J.S. and Strobel T.A. (2015) Investigation of exotic stable calcium carbides using theory and experiment. *Nature Comm.* **6**, 6974. <https://doi.org/10.1038/ncomms7974>
- [28] Vegas A, (2016) The structures of Ca_2C and CaC in the light of the Extended Zintl-Klemm Concept. *Struct. Chem.* **27**, 1635-1639. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0778-x>
- [29] Vegas A., Liebman J.F. and Jenkins H.D.B. (2012) Unique thermodynamic relationships for ΔH_f° and ΔG_f° for crystalline inorganic salts. I. Predicting the possible existence and synthesis of Na_2SO_2 and Na_2SeO_2 . *Acta Cryst. B* **68**, 511-527. <https://doi.org/10.1107/S0108768112030686>
- [30] Novikova A.A. and Nalbandyan V.B. (2013) Existence of minimum molar volumes (maximum packing densities) in morphotropic series of mixed oxides and fluorides. *Crystallogr. Rev.* **19**, 125-148. <https://doi.org/10.1080/0889311X.2013.804817>
- [31] Nalbandyan V. and Novikova A. (2012) Structural chemistry of A_2MX_4 compounds (X= O, F) with isolated tetrahedral anions: search for the densest structure types. *Acta Cryst. B* **68**, 227-239. <https://doi.org/10.1107/S010876811201419X>
- [32] Glasser L., and Jenkins H. D. B. (2011) Volume-Based Thermodynamics: A Prescription for Its Application and Usage in Approximation and Prediction of Thermodynamic Data. *Journal of Chemical and Engineering Data* **56**: 874-880. <https://doi.org/10.1021/je100683u>
- [33] Glasser L. and Jenkins H. D. B. (2016) Predictive Thermodynamics for Ionic Solids and Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 21226-21240. <https://doi.org/10.1039/C6CP00235H>
- [34] Vegas A., Grzechnik A., Syassen K., Loa I., Hanfland M. and Jansen M. (2001) Reversible phase transitions in Na_2S under pressure: a comparison with the cation array in Na_2SO_4 . *Acta Cryst. B* **57**, 151-156. <https://doi.org/10.1107/S0108768100016621>

- [35] Vegas A. and García-Baonza V. (2007) Pseudoatoms and Preferred Skeletons in Crystals. *Acta Cryst. B* **63**, 339-345. <https://doi.org/10.1107/S0108768107019167>
- [36] Vegas A. (2011) Concurrent Pathways in the Phase Transitions of Alloys and Oxides: Towards a Unified Vision of Inorganic Solids. *Struct. Bond.* **138**, 133-198. https://doi.org/10.1007/430_2010_38
- [37] Wiench D. (1975) Diplomarbeit, Universität Giessen, Germany.
- [38] Jenkins H. D. B., Roobottom H. K., Passmore J. and Glasser, L. (1999) Relationships among Ionic Lattice Energies, Molecular (Formula Unit) Volumes, and Thermochemical Radii. *Inorg. Chem.* **38**, 3609-3620. <https://doi.org/10.1021/ic9812961>
- [39] Glasser L. and Jenkins H.D.B. (2011) Ambient Isobaric Heat Capacities, $C_{p,m}$, for Ionic Solids and Liquids: An Application of Volume-Based Thermodynamics (VBT). *Inorg. Chem.* **50**, 8565-8569. <https://doi.org/10.1021/ic201093p>
- [40] Svarovsky S.A., Simoyi R.H. and Makarov S.V. (2000) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 511-514. <https://doi.org/10.1039/a907816i>
- [41] Makarov S.V., Sal'nikov D.S. and Pogorelova A.S. (2010). Acid-base properties and stability of sulfoxylic acid in aqueous solution. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **55**, 301-304. <https://doi.org/10.1134/S0036023610020269>
- [42] Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Schumm R. H., Halow I., Bailey S. M., Churney K. L. and Nuttall, R. L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Suppl. 2.
- [43] Karapet'yants M. Kh. and Karapet'yants M. L. (1970) Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds, translated by J. Schmorak. Ann Arbor, London: Humphrey Science Publishers.
- [44] Barin I. (1993). Thermochemical Data for Pure Substances. VCH: Weinheim.
- [45] Jenkins H. D. B., Glasser L., Klapötke T. M., Crawford M. J., Bhasin K. K., Lee J., Schrobilgen G. J., Sunderlin L. S. and Liebman, J. F. (2004). *Inorg. Chem.* **43**, 6238-6248. <https://doi.org/10.1021/ic049186j>

- [46] Sakata M. and Sato M. (1990) Accurate structure analysis by the maximum-entropy method. *Acta Cryst. A* **46**, 263-270. <https://doi.org/10.1107/S0108767389012377>
- [47] Saka T. and Kato N. (1986) Accurate measurement of the Si structure factor by the *Pendellösung* method. *Acta Cryst. A* **42**, 469-478. <https://doi.org/10.1107/S0108767386098860>
- [48] Larsen F.K. and Hansen N.K. (1984). Diffraction study of the electron density distribution in beryllium metal. *Acta Cryst. B* **40**, 169-179. <https://doi.org/10.1107/S0108768184001932>
- [49] Iversen B. B., Larsen F.K., Souhassou M. and Takata M. (1995) Experimental evidence for the existence of non-nuclear maxima in the electron-density distribution of metallic beryllium. A comparative study of the maximum entropy method and the multipole refinement method. *Acta Cryst B* **51**, 580-591. <https://doi.org/10.1107/S0108768194010360>
- [50] Jayatilaka D. (1998) Wave Function for Beryllium from X-Ray Diffraction Data. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 798. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.798>
- [51] Eisenmann B. and Schäfer H. (1974) The crystal structure of Ca_2Sb and Ca_2Bi . *Z. Naturforsch. B* **29**, 13-15. <https://doi.org/10.1515/znb-1974-1-207>
- [52] Eisenmann B., Limartha H., Schaefer H. and Graf H.A. (1980) Zur Kenntnis von $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$ / Preparation and Crystal Structure of $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{O}$. *Z. Naturforsch. B* **35**, 1518-1524. <https://doi.org/10.1515/znb-1980-1206>
- [53] Savin A., Nesper R., Wengert S. and Fässler T. E. (1997) ELF: The Electron Localization Function. *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1808-1833. <https://doi.org/10.1002/anie.199718081>
- [54] Neaton J.B. and Ashcroft N. W. (2001) On the Constitution of Sodium at Higher Densities. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2830. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2830>
- [55] Silvi B. (2017) Pressure effect on electron localization in solid lithium. *Struct. Chem.* **28**: 1389-1397. <https://doi.org/10.1007/s11224-017-0962-7>

- [56] Vegas A., Liebman J.F. and Jenkins H.D.B. (2016) Unique thermodynamic relationships for ΔH_f° and ΔG_f° for crystalline inorganic salts. I. Predicting the possible existence and synthesis of Na_2SO_2 and Na_2SeO_2 . Addendum. *Acta Cryst. B* 72, 927. <https://doi.org/10.1107/S2052520616016607>



ANEXO

En los últimos meses, se han publicado 3 artículos de gran relevancia para la materia tratada en esta obra:

1. D. Laniel, B. Winkler, T. Fedotenko, A. Pakhomova, S. Chariton, V. Milman, V. Prakapenka, L. Dubrovinsky and N. Dubrovinskaia (2020). High-pressure polymeric nitrogen allotrope with the black phosphorus structure. *Phys. Rev. Lett.* **124**, 216001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.216001>
2. I.V. Medrish, R. A. Eremin, and V. A. Blatov (2020) From Simple to Complex: Design of Inorganic Crystal Structures with a Topologically Extended Zintl–Klemm Concept. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 8114–8120. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c02468>
3. Á. Lobato, H. H. Osman, M. A. Salvadó, P. Pertierra, Á. Vegas, V. G. Baonza, and J. M. Recio. (2020) Generalized Stress-Redox Equivalence: A Chemical Link between Pressure and Electronegativity in Inorganic Crystals. *Inorg. Chem.* **59**, 5281–5291. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01470>

En el primero de ellos se publica un gran trabajo experimental sobre la estructura tipo P-negro del nitrógeno obtenida a altas presiones. Este eslabón elemental perdido al que se ha llamado N-negro, se ha recogido brevemente en en los capítulos 8 y 9.

El artículo de Blatov y colaboradores, contiene un estudio sistemático de las estructuras de los sulfuros y seleniuros metálicos con las subredes caiónicas de los correspondientes sulfatos y seleniatos. Se resaltan las coincidencias y se aprovechan las discrepancias entre sus estructuras para estudiar su posible existencia a altas presiones. La información contenida es de un gran valor.

En el tercer trabajo, la escuela de Oviedo (España) nos proporciona una nueva aplicación del modelo de aniones en matrices metálicas (AMM), discutido en el libro. La potencia y capacidad de este modelo permite predecir las posiciones de los átomos huéspedes a partir del conocimiento de la red metálica, como único dato. El modelo se ha puesto a prueba con un conjunto de estructuras convencionales como fcc-Ca, sc-Ca, HP-BaSn, etc. El análisis topológico de la Presión Química (CP) que es un escalar derivado de cálculos

ab initio, revela que los mínimos de CP aparecen justo en las posiciones de los elementos no-metálicos. Las conclusiones son: 1) la red metálica se expande o se contrae, tras la inclusión del elemento no-metálico, mientras su topología permanece. 2) Contracción o expansión dependen de la carga efectiva asociada al anión: Expansión conlleva reducción del metal mientras que la compresión está ligada a la oxidación

Los plazos acordados no han permitido incluir comentarios más explícitos sobre el contenido de esos artículos en los capítulos pertinentes.



ÍNDICE DE FÓRMULAS

ÍNDICE DE FORMULAS

SÍMBOLOS

ΔG_f°	547
ΔH_f°	547
ΔS_f°	547
Δp	549

A

$A^{[12]}G^{[6]}X_3$	416
$A[AlO_2]$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$ y Tl)	351
$A[Al_2O_4]$ ($A = Sr, Ba$ y Pb)	351
$A(III)_2[Si_2O_7]$ ($A(III) = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Yb$) ...	373
$A_2[SiO_4]$ ($A = Mg, Fe, Co, Ni$)	371
$A_2[SiO_4]$ ($A = Mg, Mn, Fe, Co, Ni$)	371
$A_3A'[SiO_4]_3$ ($A = Mg, Ca, Mn, Y, \dots, A' = Al, Fe, Cr, V, \dots$)	371
$A_3Al_2^{[6]}[AlO_4]_3$ ($A = Y, Gd, Tb, Ho, Er, Yb$ y Lu) granates	333, 358
$A_4[Al_2O_7]O_2$ ($A = Eu, Y$)	334
$A_5[AlO_4]$ ($A = Li, Na$)	333
$A_6[Al_2O_6]$ ($A = K, Rb, Cs$)	337
$A_6[Si_2O_7]$ ($A = Li, K, Rb, Cs, Ag, Tl$)	373
$A_9[Al_6O_{18}]$ ($A = Ca, Sr$)	338
Ag	69
[AgAs]	484
AgP ₂	142, 143
Ag ₂ S	210
Ag ₂ SO ₃	210
Ag ₂ SeO ₄	207
Ag ₃ P	110
Ag ₃ PO ₄	109, 110
Ag ₁₀ [Si ₄ O ₁₃]	374
Al 69, 118, 120, 170, 171, 172, 223, 335, 343, 346, 348, 351, 360, 361, 410, 411, 471, 489, 490, 511, 528, 530	
[Al] ⁻ ≡ Ψ-Si	268
fcc-Al	174, 322, 359, 534
sc-Al	528

$[(Al=Al)^{6-} \equiv \Psi-S_2]$	338
Al^{3+} cationes	332
$Al^{[4]}$	333, 334, 340, 358
$Al^{[4]}$ (ácidos)	361
$Al^{[6]}$	334, 340, 344, 358
$Al^{[6]}[Al^{[4]}Si^{[4]}O_5]$	392
$Al^{[6]}$ (bases)	361
$Al^{[6]}[PO_3]_3$	358
Al-Al	360
Al-Al (2c, 1e)	305
Al-Al enlaces de (2c, 1e)	528, 531
Al-Al enlaces de (2c, 2e)	530
AlAs	491
$AlBN_2$	518
AlB_2	112, 246, 404, 406, 473, 483
$AlCa_8$ cubos	340
AlCe	216
$AlCeO_3$	216
$AlCl_3$	528
$AlCl_6$	530
AlDy	216
AlF_3	305
$\alpha-AlF_3$	528, 530
$\eta-AlF_3$	528, 531
$AlGd_2$	481
$AlLaO_3$	216
$AlMgBO_4$ (sinhalita)	86
AlN	514, 518
$[AlN_2]^{3-} \equiv \Psi-[AlO_2]^-$	511
$[AlN_2]^{3-}$ (anión)	511
$[AlN_2]$ (subestructura)	511
$AlNdO_3$	216
$Al(OH)^{2+} \equiv Na(OH) \equiv NaF$	175
(RE) AlO_3 (perovskitas)	179, 215, 420
$[AlO_3]$	340
AlO_4	109
$[AlO_4]^{5-}$	333
AlO_6	109
AIP	108, 278, 281, 352
[AIP] (III-V)	239
Ψ -AIP	471, 486
[AIP]	244, 245, 267, 351, 413, 491
AIP (compuesto real)	486
Ψ -AIP (III-V)	407

AlPO ₄	108, 278, 279, 281
Ψ-AlPO ₄	487
AlPO ₄ · 2H ₂ O (metavariscita)	239, 278, 293, 351, 402, 411
AlPO ₄ (berlinita)	245, 352, 471, 487
AlPrO ₃	216
(RE)Al	420
[AlSb ₄] ⁹⁻ ≡ Ψ-SiBr ₄	433
AlSb ₄ (GaAs ₄) (grupo tetraédrico)	433
AlScO ₃	216
[AlSe ₂] ⁻	494
[AlSe ₂] ⁻ ≡ Ψ-SiSe ₂	493
[AlSi]	487
[AlSi] ⁻	492
[AlSiO ₃] ³⁻ ≡ Ψ-P ₂ O ₅	290, 392
[AlSi ₃ O ₁₀]	399
[AlSi ₄]	488, 489
[AlSi ₄ O ₁₀] ⁻	457
[AlSi ₄ O ₁₀] ⁻ ≡ [Ψ-Si ₅ O ₁₀]	488
AlSmO ₃	216
[AlTiO ₄] ⁻ (anión)	352
AlX ₃ (X = F, Cl, OH)	528
Al (Ψ-S)	359
Al ₂	338
[Al ₂] ²⁻ [Si ₂] ≡ [Ψ-Si] ₄	410
Al ₂ Cl ₆	338
Al ₂ O ₃ (corindón)	72, 87, 277, 348
[Al ₂ O ₆] ⁶⁻ (anión)	337
[Al ₂ O ₇] ⁸⁻	334, 373
[Al ₂ Sb ₂]	347
[Al ₂ Sb ₂ O ₇] ²⁻ (anión)	347
Al ₂ SiO ₅ (andalusita)	333
Al ₂ SiO ₅ (silimanita)	333
[Al ₂ Si ₂] ²⁻	407, 408
[Al ₃ O ₈] ⁷⁻ (anión)	342
Al ₄ Si	489
[Al ₅ O ₁₆] ¹⁷⁻	337, 341
Al[6] ₂ [BeO ₄]	358, 359
Al[6] ₂ [Ge ₂ O ₇]	358
Al[6] ₄ [P ₄ O ₁₂] ₃	358
[Al ₆ O ₁₈] ¹⁸⁻	338, 416
[Al ₁₂ O ₃₆] ³⁶⁻	339
Ψ-Ar + Ψ-Cl ₂	372
Ψ-Ar + Ψ-S ₂ Cl ₂	372
Ψ-Ar + Ψ-SCl ₂	372

Ψ -Ar	334
As	140, 266, 270, 288, 289, 296, 484, 486
$2 \text{ As} \rightarrow \text{As}^- (\Psi\text{-Se}) + \text{As}^+ (\Psi\text{-Ge})$	289
As (arsenolamprita)	248, 249, 278
$[\text{AsO}_3][\text{AsO}_2]$	290
$[\text{AsO}_4]$	289
Ψ -AsSe	387
As_2O_3	277, 287
As_2O_3 (arsenolita)	287
As_2O_3 (claudetita)	278, 401
As_2O_3 (claudetita-II)	488
(E) As_2O_3	402
As_2O_4	266
As_2O_5	278, 287, 288, 290
$[\text{As}_3]$	433
$[\text{As}_3]^{7-}$	433
As_4	285
As_4O_6	278, 285
Au	69
AuLa	216
AuLaO_3	216
AuMg_2	481

B

B	120, 405, 406, 410, 411, 540
(Ψ -B)	514
$[\text{BC}]^{2-}$	240
B-H enlaces	447
BH_3 molécula	447
BN	514, 518
BO_4	316
BO_3^{3-}	504
BP	278, 281
Ψ -[BP] (III-V)	492
BPO_4	278, 279, 281, 316, 317, 321
$\Psi\text{-B}_2\text{Al}_2\text{N}_4 \equiv \Psi\text{-BAlN}_2$	515
B_2H_6	338
B_4Cl_4	313
$\text{BaAl}^{[6]}_2\text{Ti}[\text{Al}^{[4]}_4\text{O}_{10}]\text{O}_2$	343
$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (paracelsiano)	411, 412
$\text{BaAl}^{[6]}_2\text{Ti}[\text{Al}_4\text{O}_{10}]\text{O}_2$	358
BaCl_2	210, 473
BaF_2	200

BaFe[Si ₄ O ₁₀] (gillespita)	458
BaGe	296
BaGeO ₃	108, 216
BaGe ₂	278, 286
BaLa[AlO ₄]	333
BaMg _{0.1} Li _{0.9} Si ₂	261
BaMn ₄ O ₄ (hollandita)	108
BaNb ₂ O ₆	108
BaNiO ₃	108
BaO	244, 267
HP-BaO	245
BaO ₃	106
BaPb ₃	109
BaS	113, 218
BaS/HT-BaSO ₄	199
BaS (NaCl)	109
BaSO ₄ (barita)	87, 108, 113, 123, 218, 220, 277
HT-BaSO ₄ (NaCl)	109
BaSe	219
BaSeO ₄	219
BaSi	296, 385
[BaSi]	420
BaSiO ₃	216, 384
BaSn	106, 120, 146, 296, 386, 420, 540, 541
BaSn/BaSnO ₃	536, 538
BaSnO ₃	120, 216, 386, 420, 517
BaSnO ₃ (perovskita <i>ABO</i> ₃)	516
BaTiO ₃	106
Ba <i>T</i> (<i>T</i> = Si, Ge, Sn)	216
Ba ₂ In[AlO ₄]O	333
Ba ₂ Nd[AlO ₄]O	333
Ba ₂ Sb ₃ (Cadenas en zigzag)	433
Ba ₂ Si	215
Ba ₂ SiO ₄	215
Ba ₂ [Si ₂ O ₆]	385
Ba ₂ TiO ₄	108
Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	108
Ba ₃ Al ^[6] ₂ Ti[Al ^[4] ₈ O ₁₈]O ₂	345
Ba ₃ Al ^[6] ₂ Ti[Al ₈ O ₁₈]O ₂	358
Ba ₃ Ge ₄	387
Ba ₃ N	165
Ba ₃ P ₄	336, 374
Ba ₃ Si ₄	145, 146
Ba ₃ SiO ₅	109

Ba ₃ As ₃ (Mn ₃ Si ₃)	217
Ba ₃ Ir ₂ [AlO ₄] ₇ O ₇	333
Ba ₃ Re ₃ O ₁₅ X	108
Ba ₆ Dy ₂ [Al ₂ O ₇] ₂ O	334
Ba ₆ Sn ₂ P ₆	375
Ba ₇ Sc ₆ [Al ₂ O ₇] ₁₂ O	331, 334
Ba ₈ (cubo)	539
Ba ₁₇ Al[Al ₂ O ₇]	334
Ba ₁₈ Al ₁₂	332
Ba ₁₈ [Al ₁₂ O ₃₆]	339
Ba ₁₈ [Al ₁₂ O ₃₆] (cicloaluminato)	331
Ba[Al ₂ Si ₂ O ₈] (dmisteinbergita)	407
Be	406, 413, 440, 492, 549
hcp-Be	109, 549
[Be] ²⁻ ≡ Ψ-C	283
Be-Be enlaces directos	549
BeO	277, 549
β-BeO	264, 267, 278, 293, 390, 391, 413
β-BeO (II-VI)	239
BeO (tipo ZnO)	104, 109
[BeO ₂] ²⁻	283
[BeP] ⁻	492, 493
BeS	278, 281, 471
BeS (compuesto real)	486
Ψ-[BeS] (II-VI)	492
BeSO ₄	278, 281, 317
Ψ-BeS (tipo blenda)	486
Ψ-BeSe	486
Be ₂ C	484, 514
[Be ₂ O ₄] ⁴⁻	389
Be ₂ Si	471, 484
Be ₃ N ₂ (anti-bixbyita)	514
[Be ₄ O ₈] ⁸⁻	389
Ψ-Be ₄ Si ₂	514
Bi	291, 342
sc-Bi	249
BiF ₃	109, 516
BiIn	244, 245, 266, 267, 471, 489
BiO ₂	293
Bi (tipo α-Po)	249
Bi ₂ O ₄	278
Bi ₄ Si ₃ O ₁₂	108
Ψ-Br	433
BrF ₃	434

$\Psi\text{-Br}_2$	433
C	
C	69, 137, 237, 258, 389, 412
C-grafito	69
$\text{C} = \text{C} = \text{C}$	389
$\text{C} = \text{C} = \text{C} = \text{C}$ (oligocumuleno)	390
CF_4	433
$(\text{CH}_2)_3$ (ciclopropano)	443
$(\bullet\text{CH}_3)$ radical metilo	439
ClF_3	430
C (lonsdaleita)	109, 140
CO_2	278, 279, 283
$[\text{CO}_3]$	506
CO_3^{2-}	145, 504, 507
C (penta-coordinado)	439, 440
$\Psi\text{-C}$	411
$[\Psi\text{-C}_2\text{O}_4]$ (pseudo-dímero de CO_2)	389
C_3N_4	355
C_3O_2	283, 389
$(\text{C}_4\text{H}_4)(\text{CH}_2)_6$ (adamantano)	449
C_6H_6	378
C_6H_6 (benceno)	90
C_6H_6 (prismano)	246
C_6H_{12} (ciclohexano)	90
C_7H_{10} (nortriciclano)	451
C_8	238, 239, 263
C_8H_8 (cubano)	239, 379
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ (terbutilcubilcubano)	239
C_{60} (fullereno)	148, 236, 237
Ca	106, 120, 155, 485, 536, 537, 539, 543
bcc-Ca	147, 167, 542
fcc-/bcc-Ca	541
fcc-Ca	96, 108, 126, 147, 176, 322, 535, 537, 542
hcp-Ca	165, 167
sc-Ca	320, 322, 536, 537, 538, 542, 543
sc-Ca (tipo $\alpha\text{-Po}$)	535
$\text{Ca}(1)^{2-} \equiv \Psi\text{-Ge}(\text{Ti})$	518
Ca(2)	517
$\text{Ca}^{2+}(2e^-)$ electruro	538
$\text{Ca}_{1.5}\text{Te}_{0.5}\text{O}_3$	517
$[\text{CaAl}]$	341
$\text{CaAl}^{[6]}[\text{B}_3\text{O}_7]$ (johachidolita)	345

CaAl ₂	171
CaAl ₂ Ge ₂	407
Ca[Al ₂ O ₄]	351
CaAl ₂ O ₄	390
Ca[Al ₂ Si ₂]	332
CaAl ₂ Si ₂	140, 180, 407, 408, 410
Ca[Al ₂ Si ₂]O ₈	332
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (anortita)	264, 413
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (fase monoclinica)	108
CaAl ₂ (tipo MgCu ₂)	531
CaAl ₄ O ₇	360
CaAs	143
Ca[B ₂ C ₂]	264, 267
CaB ₂ C ₂	240, 295
Ca[B ₂ Si ₂ O ₈]	411
CaC	541, 542, 543
CaCO ₃ (aragonito)	69, 108
Ca/CaF ₂	199
anti-CaF ₂	206, 213, 486, 547
CaF ₂	53, 69, 176, 178, 200, 201, 205, 210, 215, 409, 485, 509, 535, 544
[ER] tipo anti-CaF ₂	484, 485
CaF ₂ → Ni ₂ Al → PbCl ₂ → Ni ₂ In → TiSi ₂ → MgCu ₂	545
CaF ₂ → PbCl ₂ → Ni ₂ In (doble transición)	544
CaF ₂ Fase de Heusler	471
CaF ₂ (fluorita)	108, 114, 546
CaFe ₂ O ₄	108
CaIn ₂	139
CaLa[Al ₃ O ₇]	343
CaLa ₄ (SiO ₄) ₃ O	217
CaLa ₄ Si ₃	217
CaMgSiO ₄	86
CaMg ₂ N ₂	180
CaNd ₄ (SiO ₄) ₃ O	217
CaNd ₄ Si ₃	217
CaO	55, 88, 108, 114, 176, 277, 535, 537
CaO (B1)	536, 537
CaO (B2)	536
(CaO) transición B1 (NaCl) → B2 (CsCl)	536
CaP	142, 144
[CaS]	220, 245
CaS	218, 220
CaSO ₄	218, 220, 245
CaSO ₄ · ½ H ₂ O	278, 279
CaSe	219

CaSi	146, 147, 541, 543
Ca[Si ^[4] O ₃] (piroxeno)	420
Ca[Si ^[6] O ₃] (perovskita)	420
CaSi ₂	140
CaSi ₂ (HP)	278
CaSnO ₃	292
CaTa[AlO ₄]O	331, 333
CaTe (aleación real)	516
Ca(WO ₄)	69
Ca _{1-x} Sr _x SO ₄	220
CaZn	106
Ca ₂ Al ^[6] [Al ^[4] O ₃]O ₂	340
Ca ₂ (Al, Fe) ^[6] [(Al, Fe)O ₃]O ₂ tipo brownmillerita	340
Ca ₂ (Ca, Te)	517
Ca ₂ (Ca, Te)O ₃	517
Ca ₂ GeO ₄	210
HT-Ca ₂ GeO ₄	210
Ca ₂ LiSi ₂	261
Ca ₂ Mg ₃ [Si ₈ O ₂₂](OH) ₂ (anfíbol tremolita)	391
Ca ₂ Si	108, 111, 126, 189, 215, 471, 477, 506
Ca ₂ Si/Ca ₂ SiO ₄	199
Ca ₂ SiO ₄	210, 215, 471
HT-Ca ₂ SiO ₄	210
β-Ca ₂ SiO ₄	108, 111
γ-Ca ₂ SiO ₄	109
Ca ₂ Si/β-Ca ₂ SiO ₄	536
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	108
Ca ₂ Ψ-Sn	517
Ca ₃ (CO ₃)F ₂ (brenkita)	108
Ca ₃ N ₂ (anti-bixbyita)	503
Ca ₃ SiO ₅	109
Ca ₃ [Si ₂ O ₇] (rankinita)	373
Ca ₃ TeO ₆	516, 517
Ca ₃ Y ₂ [SiO ₄] ₃ (tipo apatito)	372
Ca ₄ Sb ₂	321, 549
Ca ₄ Sb ₂ O	321, 549
Ca ₅ [Al ^[4] ₆ O ₁₄]	344
Ca ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	217, 218
Ca ₅ As ₃	217, 218
Ca ₅ As ₃ H	218
Ca ₅ As ₃ H (Mn ₅ Si ₃)	217
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F (fluoroapatito)	155, 164, 199, 217
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, OH) (apatito)	103, 107, 115
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) (hidroxiapatito)	164, 217, 218

Ca_3P_3	103, 104, 199
$\text{Ca}_3\text{P}_3\text{H}$	217, 218
$\text{Ca}_3\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})/\text{Ca}_3\text{P}_3\text{H}$	224
Ca_6 (prismas trigonales)	542
Ca_6Si (prismas trigonales)	541
$\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{Si}_4\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ (anfíbol xonotlita)	390
$(\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2)$ (xonotlita)	458
$\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$	433
$\text{Ca}_{12}[\text{Al}_{14}\text{O}_{32}]\text{F}_2$	355
$\text{Ca}_{12}[\text{Al}_{14}\text{O}_{32}]\text{O}$ (mayenita)	355
$\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$	433, 435
$\text{Ca}_{14}\text{GaAs}_{11}$	433
$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2]$	347
$\text{Ca}^{\alpha+}[\text{Al}^{\beta+}\text{Si}^{\gamma-}]$	408
CdS	218, 471
CdSO_3	218
CdSO_4	218
CdSe	219, 245, 265
CdSeO_4	219
CdTe	125, 245, 265
$\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	455
Cd_2SiO_4	207
CeCu_2	108
CeP_5	403
$\text{Ce}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	217
$\text{Ce}_{4.67}\text{Si}_3$	217
$\text{Ce}_4[\text{Si}_4\text{O}_4\text{N}_6]\text{O}$	413
Ce_5Si_3 (Mn_5Si_3)	217
$\text{Ce}_{16}\text{Si}^{[6]}[\text{Si}^{[4]}_{14}\text{O}_6\text{N}_{32}]$	416, 417, 456
$\text{Ce}_{16}\text{Si}^{[6]}[\text{Si}^{[4]}_{14}\text{O}_6\text{N}_{32}]$	87
$\text{Ce}_{16}\text{Si}^{[6]}[\text{Si}^{[4]}_{14}(\text{O}_6\text{N}_{32})]$ (tecto-oxinitridosilicato)	331
$\text{Ce}_{64}[\text{Si}^{[6]}_4\text{Si}^{[4]}_{56}\square_4(\text{O}_{24}\text{N}_{128}\square_{40})]$	416
Cl	258
Cl-P-Cl	430
$\Psi\text{-Cl}_2$	372, 373, 455
Cl_2O_7	335, 373
Cl_2O_7 (molécula real)	373
Cl_2SO_2	431
$\Psi\text{-Cl}_2$ [$(\text{Si}^{3-})_2 \equiv (\text{P}^{2-})_2 \equiv \text{Cl}_2$]	456
$\Psi\text{-Cl}_2$	344, 415
$\Psi\text{-Cl}_2$ molécula	335
$\text{Co} + \text{CoSi}$	471
[ER] $[\text{Co}(1)\text{Si}]^{1-} \equiv [\text{Co}(1)\Psi\text{-P}]$ (esqueleto recurrente)	480
$\text{Co}(2)[\text{Co}(1)\text{Si}]$	480

CoAs	480
Co-fcc	69
Co-hcp	69
CoMnSi	215
CoMnSiO ₄	215
CoNiSi	481
CoP aleación real	480
CoΨ-P	471
Co ₂ Si	471, 477, 479, 480, 481, 487, 506
Co ₂ Si (cotunnita)	471
Co ₂ Si/MnP	481
Co ₂ Si/Ni ₂ In	481
Co ₆ Si prismas trigonales	477, 479
Cr	69, 156, 223
bcc-Cr	159
CrAs	480
CrB	108, 116, 147, 156, 159, 160, 215, 216, 420
CrB → CsCl transición	420
CrB ₄	108, 239, 278
CrCuO ₂	172
CrFeP ₂	481
CrMn ₃ As ₄	480
CrN	218
CrP	481
CrS	481
CrSi ₂	125, 265, 278, 487
CrTe	480
CrVO ₄	108
Cr ₃ Si ₄	109, 110
Cs	156, 158, 492
bcc-I-Cs	118
fcc-III-Cs	118
Cs ⁺	145
(Cs ⁺) ₂ [SiS ₃] ²⁻	507
[Cs ⁺] ₃ [Cs ₂][SiP ₃] ³⁻ ≡ [Cs ⁺] ₃ [Cs ₂][Ψ-SiS ₃]	505
Cs[AlTiO ₄]	352
[CsBe]	116, 147
CsBeF ₃	108, 116, 147, 156, 157, 158
β-CsBeF ₃	158
CsBePO ₄	491, 493
CsCl	106, 159, 216, 218, 219, 341, 359
CsCl (B2)	215, 219
bcc-Cs-I	158
Cs(ICl ₂)	69

fcc-Cs-III	158
CsLi(CrO ₄)	210
CsLiCrO ₄	210
HP-CsLiCrO ₄	210
CsLi(MoO ₄) ₄	210
CsLiSO ₄	491
Cs ₂ Al[6][P ₃ O ₁₀]	358
Cs ₂ C	506
Cs ₂ (CO ₃)	506
[Cs ₂ S]	211
Cs ₂ S	200, 204, 205, 210, 211, 215, 477
Cs ₂ SO ₂	547
Cs ₂ (SO ₄)	506
Cs ₂ SO ₄	205, 210, 211, 215, 492
HT-Cs ₂ SO ₄	205, 210
RT-Cs ₂ SO ₄	205
Cs ₂ Se	215, 506
Cs ₂ SeO ₄	215
Cs ₂ Si	506
Ψ-Cs ₂ [SiS ₃]	505
Cs ₃ Bi	222
Cs ₃ Bi/Cs ₃ BiO ₃	536
Cs ₃ BiO ₃	222
Cs ₃ O	165
α-Cs ₃ P ₇	451
Cs ₃ [Ψ-SnSe ₃]	508
Cs ₅ GeAs ₃	144, 504
Cs ₅ GeP ₃	144, 504
Cs ₅ SiAs ₃	144, 504
Cs ₅ [SiP ₃]	506
Cs ₅ SiP ₃	144
Cs ₅ [SiP ₃] (fase de Zintl)	503
Cs ₆ [InAs ₃] (fase de Zintl)	503, 507
Cs ₈ [Si ₆ O ₁₆]	382
Cu	69, 171, 406
fcc-Cu	108
CuAl ₂ (C ₁₆)	108
CuBr	489
CuCl	244, 267
CuFeS ₂ (calcopirita)	69, 316, 317, 318
CuO	108
CuPt (L1 ₁)	109
CuSO ₄	108
CuSb ₂	180

Cu_2O	108
$\text{Cu}_3\text{Au} (\text{L1}_2)$	109
Cu_4O_3	108
$[\text{Cu}_5\text{O}_2]^{6+}$	79
$[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$	79

D

Dy	179
----------	-----

E

Er	223
$\text{ErGe}_{2-x} (0.4 < x < 0.5)$	404
$\text{Er}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$	458
Er_5Ga_3	116
Eu	171
EuGa_2	140
EuSO_4	220

F

F	540
$\text{FCa}(2)_3$	165
F-Xe-F	430
F_2	540
Fe	69, 188, 223
bcc-Fe	187, 359
FeAlO_3	333
FeAs	480
FeB	108, 113, 123, 187, 188, 218
$\Psi\text{-Fe}[\text{Co}(1)\Psi\text{-P}]$	480
FeCoBO_4	108
FeCoP	480
FeCoSi	481
FeCuO_2	172
FeGdO_3	292
FeLiPO_4 (olivino)	85
FeMoGe	210
FeNiSi	480, 481
FeO_6	399
FeP	480
FePO_4	55, 278
FeS	266, 480, 481, 489

FeS ₂ (marcasita)	108, 343
tipo-FeS ₂	409
FeTiO ₃ (ilmenita)	87
Fe ₂ P	210
Fe ₂ Si	205
HP-Fe ₂ SiO ₄	205
Fe ₂ SiO ₄ (olivino)	109, 113, 205
Fe ₃ BO ₆	108
Fe ₃ C	155
Fe ₃ O ₄	69
Fe ₅ Si ₃	103, 104, 107, 108, 115
Fe ₅ Si ₃ O ₁₂ (granate)	109, 110, 115

G

Ga	120, 148, 171, 172, 223
Ga ^[6] (átomo dador)	405
GaPd ₂	481
Ψ-GaSb	487
GaSb (compuesto real)	487
Ga ₂ O ₃	108
[Ga ₄ Si] ¹²⁻ (polianión de Zintl)	405
[Ga ₄ SiO ₁₄] ¹²⁻	403
[Ga ₅ Si]	406
Gd	179, 180
fcc-Gd	118, 176, 178
GdAl ₂	171
GdFeO ₃	418
GdN	88
GdN (nitruro intersticial)	176, 182
GdO	88, 118, 175, 176, 178, 182
GdON	118
GdO ₂	118, 175, 179, 180, 182
C-Gd ₂ O ₃ (tipo bixbyita)	178, 182
Gd ₂ O ₃	118, 175
Gd ₇ Al ₅ O ₁₂ (granate)	72
Gd _{4,67} (SiO ₄) ₃ O	217
Ge	137, 237, 240, 242, 243, 248, 258, 262, 278, 296, 518
Ge _{0,45} MnNi _{1,55}	210
HP-γ-Ge	109
γ-Ge	511
Ψ-Ge	512
GeO ₂	241, 278, 279, 281, 284
GeO ₂ (argutita)	284

GeO ₂ (tipo cuarzo)	289
Ge (<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2)	281
GeS	248, 298, 299
Ψ-Ge	411
[Ge4] ⁶⁻ (Ψ-As ₂ Se ₂)	387

H

H	107
(H ₂ COCH ₂) óxido de etileno	443
H ₂ CaMn(II)[Be ₂ Si ₅ O ₁₅](H ₂ O) ₂ (chiavennita)	413
(H ₃ C) ₃ -Si-BH ₃ -Si-(CH ₃) ₃	447
(H ₃ C) ₃ -Si-BH ₃ -Si-(CH ₃) ₃ molécula	446
[(H ₃ C) ₃ -Si-CH ₃ -Si-(CH ₃) ₃] ⁺ (carbocatión)	438, 439
[(H ₃ C) ₃ -Si-CH ₃ -Si-(CH ₃) ₃] ⁺ [I ⁺] y (H ₃ C) ₃ -Si-O-Si-(CH ₃) ₃ especies lineales ...	442
(H ₃ C) ₃ -Si-O-Si-(CH ₃) ₃	444
(H ₃ C) ₃ -Si-O-Si-(CH ₃) ₃ geometría angular	444
(H ₃ C) ₃ -Si-O-Si-(CH ₃) ₃ geometría lineal	445
(H ₃ C) ₃ -Si-O-Si-(CH ₃) ₃ hexametildisiloxane	429
(H ₃ C) ₃ -Si-Si-(CH ₃) ₃	447
H ₃ C-CH ₂ -CH ₃ y H ₃ C-O-CH ₃ moléculas angulares	442
H ₃ C-O-CH ₃ (éteres orgánicos)	442
Hf	246
Hf _{0.43} Zr _{0.57}	245
HfSn ₂	265, 278
Hg _{0.99} As _{0.01}	245, 246
β-Hg	109, 241, 245, 278
HgO	125
HgS (cinabrio)	125, 218, 219, 244, 471
HgSO ₄	218, 219
HgSe	125, 219, 245
HgSe: Blenda → cinabrio → NaCl → <i>w</i>	281
HgSeO ₃	219
HgTe	125
Hg ₂ GeO ₄	207
Ho ₅ Ga ₃	116

I

[Ψ-I]	437
[I ⁺] (carbocatión)	439, 440, 441, 443, 458
ICl ₂ ⁻	443
ICl ₃	430, 431

IF ₇	431
[I ₃] ⁻	430, 434, 439, 443
Ψ-[I ₃] ⁻	435
[I ₃] ⁻ , [ICl ₂] ⁻ y [Sb ₃] ⁷⁻	438
In	120, 148, 171, 172
bct-In	108
In ²⁻ ≡ Ψ-Sb	475
In ²⁻ (Ψ-Sb)	475
[InAs ₃] → Ψ-[SnSe ₃]	507
[InAs ₃] ⁵⁻ grupos	503
InLaO ₃	216
InNdO ₃	216
InOOH	174
InYO ₃	216
hcp In (Ψ-Sb)	475
In ₂ O ₃	108, 508
In ₂ O ₃ (bixbyita)	515
[In ₂ S ₃]	223
In ₂ S ₃	223
In ₂ S ₃ /In ₂ (SO ₄) ₃	223
In ₂ [Si ₂ O ₇]	373
In ₄ [Si ₂ P ₆ O ₂₅]	374, 441, 442
In ₇₄	148

K

K	69, 94, 156, 158, 531, 535, 539
bcc-K	158
fcc-K	158, 532
hP4-K	95, 320, 322, 532, 533, 534
oP8-K	533, 534
Ψ-K	518
K ⁺ y K ⁻ (anión potasiuro)	483
K ₋₁ (Na, Ca) ₂ Th[Si ₈ O ₂₀] (turkestanita)	378
KAlSiO ₄ (kalsilita)	108
K[BSi ₃ O ₈]	411
KBr	69
[KCl]	116
KCl	69, 122, 420
HT-KClO ₃	124
KClO ₃	87, 108, 116, 122, 156, 158, 159, 277, 420
HT-KClO ₄	124
KClO ₄	122, 123, 220
KFe(II) ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	399

KFeO ₂	109
KH ₂ PO ₄	109
KI	69
KLiBeF ₄	210
KLiSO ₄	210
KNaS	491, 493
KSb (cadenas helicoidales)	433
KSb ₂	391
KTI	137
KZnP	215
KZnPO ₄	215
K ₂ [³ _∞][ZnSi ₂ O ₆] tectosilicato	406
K ₂ [Al ₂ Sb ₂ O ₇]	346, 347
K ₂ CO ₃	109, 506
K ₂ Ce[Si ₆ O ₁₅]	413, 414
K ₂ Mg ₂ S ₃ O ₁₂	108
K ₂ PtF ₆	108
K ₂ S	200, 204, 205, 210, 215, 471, 506
K ₂ SO ₂	547
K ₂ SO ₃	205, 210, 211, 215
HT-K ₂ SO ₄	205, 210, 544, 546
K ₂ SO ₄	210, 215, 477, 481, 492, 544, 545, 546
RT-K ₂ SO ₄	205
β-K ₂ SO ₄	87, 108, 111, 211, 492
γ-K ₂ SO ₄	109, 112, 113, 211, 471
K ₂ S (th)	205
K ₂ S ₂	222
K ₂ S ₂ O ₆	222
K ₂ S ₅ (fase de Zintl)	337
K ₂ Si ^[6] [Si ₃ ^[4] O ₉]	415
K ₂ Te	518
[Ψ-K ₂ Te][Ψ-Ge]	518
K ₂ U	105
β-K ₂ UF ₆	105
K ₂ V ₃ O ₈	108
K ₂ ZnSi ₂ O ₆	406
K ₃ NbF ₇ (OH)	109
K ₃ SiF ₇	109
K ₃ V ₅ O ₁₄	109
K ₄ Be ₂ O ₄	389
K ₄ Si ₂₃	109
K ₄ Zn ₂ [¹ _∞][Si ₄ O ₁₂]	406
K ₆ [Si ₃ O ₉]	376, 380, 383
K ₈ Si ₄₆	282

Ψ -Kr	433
$\text{Kr}_8(\text{H}_2\text{O})_{46}$	282
L	
La	171, 179
hcp-La	109
LaB_6	155
LaF_3	109
LaN	489
LaSi	123
La_2O_3	109
χ - La_2O_3	109
$\text{La}_3\text{Ga}(1)[\text{Ga}(2)_3\text{Ga}(3)\text{Si}]\text{O}_{14}$	405
$\text{La}_3[\text{GaGa}_4\text{Si}]$	405
$\text{La}_3\text{Ga}[\text{Ga}_4\text{Si}]$	406
$\text{La}_3\text{Ga}[\text{Ga}_4\text{SiO}_{14}]$	402, 404
$\text{La}_3\text{Ga}_4\text{Cl}$	294
$\text{La}_3[\text{Ga}_5\text{Si}] \equiv \text{La}_3\text{X}_6$ (tipo AlB_2)	405
$\text{La}_3\text{In}_4\text{Ge}$	294
La_3ZrSb_5	433
$\text{La}_{4.67}(\text{Si}\ddot{\text{O}}_4)_3\text{O}$	217
$\text{La}_{4.67}\text{Si}_3$	217
La_5Si_3 (Mn_5Si_3)	217
$\text{La}_6\text{MnSb}_{15}$	435
Li	69, 487, 492
$(\text{Li}^+)_2[\text{Li}^{2-}\text{AlN}_2]$	514
$2 \text{Li} + 2 \text{N} \rightarrow 2 \text{Li}^+ + 2 \text{N}^- \equiv 2 (\Psi\text{-O})$	519
$(\text{Li}^+)_3[\text{Al}(\text{N}^-)]_2 \equiv (\Psi\text{-He})_3(\Psi\text{-Si})(\Psi\text{-O})_2$	511
$(\text{Li}^+)_3[\text{AlN}_2]^{3-}$	510
$(\text{Li}^+)_3[\Psi\text{-SiO}_2]$	512
$\text{Li} + \text{AlSi}$	471
$\text{Li}^+[\text{AlSi}_2\text{O}_{10}]^-$	488
$\text{Li}^+\text{Al}^{3+}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-} \equiv (\Psi\text{-He})(\Psi\text{-Ne})[\Psi\text{-P}_4\text{O}_{10}]$	488
$\text{Li} + \text{Li}_{0.33}(16\text{c}) \rightarrow \text{Li}^+ + [(\text{Li}_{0.33})^{3-} \equiv (\Psi\text{-C})_{0.33}]$	519
$\text{Li}^- \equiv (\Psi\text{-Be})$	514
$[\text{Li}^{2-}\text{AlN}_2] \equiv \Psi\text{-}[\text{BAlN}_2]$	514
$\text{LiAl} + \text{Si}$	471
$\text{LiAl}^{[6]}[\text{P}_4\text{O}_{12}]$	358
$\text{Li}[\text{AlO}_2]$	359
LiAlSe_2	493, 494
LiAlSi	108, 471, 489
LiAlSi (fases de Heusler)	484
LiAlSiO_4 (eucryptita)	471, 487

LiAlSi ₄ O ₁₀ (petalita)	457, 471, 488
LiCaPO ₄	210
LiCdP	471
LiCl	471
LiF	69
LiFeP	490
LiFePO ₄	490
LiGaGe	108
LiMgP	471
α-LiMgP	486
LiMgPO ₄	109
LiNaSO ₄	210
LiOH	91
LiP	486
[ER] [LiS] ⁻	492
LiTl	137, 138
LiZnAs	485, 486
[LiZn]As (anti-fluorita)	486
(Li _{2,33} Ge _{0,66})LiN ₂	519
Li ₂ O	509
Li ₂ O (Li ₄ O ₂)	509
Li ₂ S	61, 111, 200, 201, 204, 205, 210, 215
Li ₂ S (d-CaF ₂)	215
HP-Li ₂ SO ₄	200, 205, 210, 546
HT-Li ₂ SO ₄	200, 205, 210, 546
Li ₂ SO ₄	206
RT-Li ₂ SO ₄	205, 210
ε-Li ₂ SO ₄	113
Li ₂ [Si ₂ O ₅]	400
[Li ₃ Al]N ₂	509
Li ₃ AlN ₂	510, 514, 515, 518
Li ₃ AlN ₂ (anti-bixbyita rellena)	503
Li ₃ GaN ₂	510
Li ₃ GaN ₂ (anti-bixbyita rellena)	503
Li ₃ (Ge _{0,66} Li _{0,33})N ₂	519
Li ₃ [Ge _{0,67} Li _{0,33}]N ₂	510
Li ₃ N	514
[Li ₃ N ₂] ³⁻ ≡ Ψ-Be ₃ N ₂	514
Ψ-Li ₃ PC ₂	514
Li ₃ PO ₄	109
[Li ₃ Sc]N ₂	509
Li ₃ ScN ₂	456, 510, 520
Li ₃ ScN ₂ (anti-bixbyita rellena)	503, 511
Li ₃ [Si _{0,67} Li _{0,33}]N ₂	510

$\text{Li}_3[\text{Ti}_{0.67}\text{Li}_{0.33}]\text{N}_2$	510
Li_4Al_4	485
Li_4Sb_2	433
Li_4Si_2	338
$[\text{Li}_4\text{Zn}_4]$ (heterocubos)	486
$\text{Li}_6\text{Al}_2\text{N}_4$	515
$\text{Li}_6[\text{MnLi}]\text{N}_4$	510, 520
$\text{Li}_6[\text{NbLi}]\text{N}_4$	510, 520
$\text{Li}_6[\text{TaLi}]\text{N}_4$	510, 520
$\text{Li}_6[\text{VLi}]\text{N}_4$	510, 520
$\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$	145, 505
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ (fase de Zintl)	145, 505
$\text{Li}_{24}\text{Si}_{14}$	145
Ln	120, 172
LnAl	359
$\text{LnAl}/\text{LnAlO}_3$	536
LnAlO_3 (perovskitas)	528

M

MAlO_2 ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) (delafossitas)	171
MAl_2O_4 ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) (espinelas)	169
MO	175
(MO) ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Gd}$)	175
MO_2	175
$\text{M}_y(\text{LO}_3)_z$	126
$\text{M}_y[\text{L}]_z$	126
$\text{M}_y(\text{XO}_4)_z$	126
$\text{M}_y[\text{X}]_z$	126
M_2O_3	175
M_2S	200, 204
M_2SO_2 ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)	547
M_2SO_4	204
$(\text{M}_2\text{SO}_x, \text{c})$	547
M_2SO_x ($x = 1-4$)	547
$\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_x$ ($x = 3-7$)	547
$[\text{M}_2\text{Se}]$ ($M = \text{K}, \text{Cs}$)	547
$\text{M}_2[\text{X}_3\text{O}]$ (fluorita con defectos)	509
Mg	69, 107, 120, 155, 406, 540
bcc-Mg	418
hcp-Mg	418
Ψ -Mg	475, 482
cationes X [Mg]	484
Mg^{2+} (e^-) ₂ (electruro)	540

Mg ^[6] [Si ^[4] O ₃]	418
MgAgAs	322, 484
MgAl ₂	169, 170
MgAl ₂ O ₄	545
MgAl ₂ O ₄ (espinela)	69, 72, 528, 531
MgAl ₂ O ₄ (spinel)	109
MgB ₂	540
MgCO ₃ (magnesita)	77, 86, 91
MgCu ₂	169, 205, 210, 545
MgCu ₂ (C15)	109
MgCu ₂ (Fase de Laves)	546
MgF ₂	91, 92, 539
MgH ₂	107
Mg(Mg _{1-x} Al _x)Si	213
MgO	69, 322
MgO (tipo NaCl)	104
MgP	486
MgPd ₂	481
MgPt ₃ O ₆	109
MgS	218, 471, 483
Ψ-MgS	482
MgS (distorsionado)	471
MgSO ₃	218
MgSO ₄	218, 483
MgSe	218
MgSeO ₃	87
MgSiO ₃	161
MgSiO ₃ (perovskita)	420
MgSiO ₃ (piroxeno)	418
[Mg ₂ Si]	213
Mg ₂ Si	91, 111, 200, 201, 205, 210, 213, 471, 484, 514
Ψ-Mg ₂ Si (Na + Al ≡ 2 Mg)	485
HP-Mg ₂ SiO ₄	205
Mg ₂ SiO ₄	55, 205, 210, 213, 277
Mg ₂ SiO ₄ (forsterita)	109, 113, 155, 160, 162, 163
Mg ₂ Si _{1-x} Sn _x	205
Mg _{2-x} Sn _x Si	210
[Mg ₃ □]N ₂	509
Mg ₃ (BO ₃) ₂ (kotoita)	108, 155, 160, 162
Mg ₃ N ₂	509
Mg ₃ N ₂ (anti-bixbyita)	503
Mg ₃ N ₂ (antibixbyita real)	518
[Mg ₃ Si]	508
Mg ₃ (SiO ₄)(OH) ₂	108

Mg ₃ (SiO ₄)(OH) ₂ (norbergita)	160, 163, 508
Ψ-Mg ₄ Si ₂	514
Mg ₄ [Si ₂ O ₇]O (wadsleyita)	373
Mg ₅ (BO ₃) ₃ F (leucophoenicita)	161, 162
Mg ₅ (BO ₃)F	160
Mg ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂ (chondrodita)	160, 163
Mg ₇ (SiO ₄) ₃ (OH) ₂ (humita)	160
Mg ₇ (SiO ₄) ₃ (OH) ₂ (leucophoenicita)	160
Mg ₉ (SiO ₄) ₄ (OH) ₂ (clinohumita)	160
Mn + MnGe	471
Mn ²⁺ [MnGe] ²⁻ ≡ Mn ²⁺ [MnΨ-Se]	481
MnAs	480
MnCO ₃	69
MnNiSi	480
Mn(OH) ₂	69
[ER] tipo-MnP (esqueleto recurrente)	480
MnP	471, 480, 481, 493
MnP → NiAs transición	481
MnP/NiAs	481
MnS ₂	69
MnSe (compuesto real)	481
MnSm ₄ (SiO ₄) ₃ O	217
MnSm ₄ Si ₃	217
MnVAs ₂	481
MnΨ-Se	471
Mn ₂ As ₂ O ₇	455
Mn ₂ Ge	215, 471, 472, 481
Ψ-Mn ₂ Ge	210
HP-Mn ₂ GeO ₄	210
Mn ₂ GeO ₄	210, 215, 471
Mn ₂ O ₃ (bixbyita)	503, 508, 510
Mn ₅ Si ₃	116, 199
Mn ₅ Si ₃ → Cr ₃ Si	115
MoSi ₂	265
Mo ₂ CoB ₂	108
Mo ₄ [Si ₂ P ₆ O ₂₅]	441, 442
MnSn cubos	517
MnSnO ₃ (M = Ca, Sr) perovskitas	516, 517

N

N	515
bp-N (nitrógeno negro)	247
N ³⁻ ≡ Ψ-Ne	515

NH ₃	547
(NH ₄) ₂ Ge ^[6] Ge ^[4] O ₁₅	87
NO ₃ ⁻	504
Ψ-N ≡ Ψ-P	413
N ₂	142, 247, 513
(N ₂) ₃ (CH ₄)Si ₂₃ O ₄₆ (melanophlogita)	109
M ₃ N ₂ (M = Be, Mg y Ca) (nitruros y fosfuros)	508
N ₄ (CH ₂) ₆ (hexametilentetraamina)	449, 451
N ₆	246, 378
N ₆ S ₅	246, 378
Na	69, 94, 471, 483, 489, 490, 531, 532, 535, 539, 547
bcc-Na	490
hP4-Na	531, 532
hP4-Na → hp-Na ₂ S → ht-I-Na ₂ SO ₄	550
(Na,Ca) ₂ (Al,Mg,Si) ₃ O ₇	108
oP8-Na	96, 531
2 Na → 2 Na ⁺ + (2e ⁻) (electruro)	532
[Na ⁺] ₂ [NaAs] ²⁻	491
(Na ⁺) ₂ [NaP] ²⁻	491
Na + AlSi	471
Na + MgS	471
Na + NaCl	471
Na + NaS	471
Na ⁺ y Na ⁻ (anión sodiuro)	483
[Na(1)Ψ-Cl]	483
[Na(2)S] ¹⁻ ≡ Ψ-MgS	475
[Na(2)Ψ-Cl]	483
NaAl ^[6] [P ₂ O ₇]	358
Na[AlO ₂]	359
Na[AlSi]	266
NaAlSi	182, 245, 471, 490
[NaAlSi]	489
NaAlSi (aleación)	485
NaAlSiO ₄	485, 489
NaAlSiO ₄ (carnegieita)	108
NaAlSi ₄	245
[NaAs] ²⁻ ≡ Ψ-[AlAs]	491
NaAsS ₂	386
NaAsSe ₂	386
Na[BSi ₃ O ₈] (reedmergnerita)	411
NaBr	159
NaBrO ₃	69
NaCl .. 53, 69, 91, 92, 144, 159, 175, 182, 218, 219, 220, 245, 471, 476, 516	
NaCl (5-5)	471

NaCl (distorsionado)	218, 219
NaClO ₃	69
NaClO _x	547
NaCl (relacionado)	218
NaF	69, 175
NaFeO ₂	173
α-NaFeO ₂	109, 173, 359
NaH	175
NaI	159
NaKSO ₄	214, 215, 544, 545, 546
NaNO ₃	69, 91
II-Na(OH)	175
α-NaOH	108
NaP	142, 143, 414
[NaP] ²⁻	491
[NaS] ⁻	493
NaSi	140, 141
[NaSi] (heterocubos)	485
NaTl	135
NaTl (B32)	109
Na ₂ BeO ₂	283
Na ₂ Fe ₅ Ti[Si ₂ ^[1;3] Si ₂ ^[1;2] Si ₂ ^[1;1] O ₁₈]O ₂ (aenigmatita)	386
Na ₂ Fe ₅ Ti[Si ₆ O ₁₈]O ₂	386
HT-Na ₂ MoO ₄	207, 210
Na ₂ MoO ₄	209, 210, 214, 545, 546
Na ₂ O	277, 509
Na ₂ S	61, 111, 471, 473, 474, 481, 482, 483, 492, 506, 531, 544, 548
[Na ₂ S]	544, 545
Na ₂ S (anti-cotunnita)	477
Na ₂ S (anti-fluorita)	200, 201, 205, 206, 210, 215
Na ₂ SO ₂	58, 543, 544, 545, 546, 547, 548
Na ₂ SO ₃	205, 210, 211, 215, 544, 545, 546
ht-I-Na ₂ SO ₄	544, 545, 546
III-, II- y I-Na ₂ SO ₄	113
Na ₂ SO ₄	205, 207, 208, 210, 215, 481
rt-Na ₂ SO ₄	546
HT-Na ₂ SO ₄	210
HT-I-Na ₂ SO ₄	205, 211
HT-II-Na ₂ SO ₄	205
HT-III-Na ₂ SO ₄	205
V-Na ₂ SO ₄ (thenardita)	544, 545
Na ₂ SO _x	544
Na ₂ S (P6 ₃ /mmc)	472
Na ₂ S ₂ O ₇	314

Na ₂ Se	210, 547
Na ₂ SeO ₂	58, 543, 545, 546, 547, 548
Na ₂ SeO ₃	210
ht-Na ₂ SeO ₄	544, 546
Na ₂ SeO ₄	207, 210, 544, 547
rt-Na ₂ SeO ₄	546
Na ₂ Si ^[6] [Si ₂ ^[4] O ₇]	415
Na ₂ Si ^[6] [Si ₂ O ₇]	373
Na ₂ Si ^[6] [Si ^[4] ₂ O ₇]	373
Na ₂ [Si ₂ O ₅]	400, 402
α-Na ₂ [Si ₂ O ₅]	401
Na ₂ Si ₃ O ₇ (fase HP)	373
Na ₂ [ZnSi ₃ O ₈]	411
Na ₂ ZnSi ₃ O ₈	406
Na ₃ AlF ₆	516
Na ₃ As	491
Na ₃ P	491
Na ₃ PO ₄	277
Na ₃ Y[Si ₆ O ₁₅]	377, 382
Na ₄ [∞] [Zn ₂ Si ₆ O ₁₆] tecto-silicato	406
Na ₄ Al ₄	485
Na ₄ Ca ₄ [Si ₆ O ₁₈]	376
Na ₄ Cd ₂ [Si ₃ O ₁₀]	374
Na ₄ [Si ₂ O ₆]	385
Na ₄ Zr ₂ [Si ₄ Si ₄ O ₂₂]	386
Na ₆ prismas trigonales	531, 532
Na ₆ Si ^[6] ₃ [Si ₉ ^[4] O ₂₇]	415
Na ₇ [Al ₃ O ₈]	342
Na ₈ Be ₄ O ₈	389
Na ₈ Si ^[6] [Si ₆ ^[4] O ₁₈]	415
Na ₁₄ [Al ₄ O ₁₃]	335, 374
Na ₁₇ Al ₅ O ₁₆]	335, 336
Na ₉₆ In ₉₇ Ni ₂	148
Nd	171, 179
NdAl ₂	171
NdB ₄	155
fcc-Ne	515
Ni	69
fcc-Ni	108, 190
Ni + NiAs	471
[Ni(1)Ψ-Sb]	480
[Ni(2)In]	473
NiAs	218, 221, 471, 475, 476, 480, 481, 482, 483
NiAs (B8 _a)	108

NiIn	215
NiO	69, 108
NiSb	475
Ψ -NiSb	476
NiSb (tipo NiAs) (estructura real)	475
NiSi	480
Ni Ψ -Sb	471
Ni ²⁺ [NiIn] ²⁻	475
Ni ₂ Al	205, 210, 211, 215, 544, 545, 546
Ni ₂ Ge	481
Ni ₂ In ..109, 112, 160, 200, 201, 205, 206, 210, 211, 213, 215, 246, 249, 471, 472, 473, 479, 480, 481, 482, 487, 544, 545, 546	
fluorita → cotunnita → Ni ₂ In (doble transición)	472, 475
Ni ₂ In/NiAs	481
Ni ₂ Si	190, 215, 473, 481
δ -Ni ₂ Si	189, 193, 477, 479
δ -Ni ₂ Si (C37 \approx C23)	108
θ -Ni ₂ Si	109, 472, 479
Ni ₂ SiO ₄	109, 215
Ni ₃ P	155
Ni ₃ Sn (D0 ₁₉)	109
Ni ₆ In (prismas)	472

O

O	279, 322, 323, 347, 359, 454, 533
(RE)O	176
Ψ -O	414, 542, 543
O = O (molécula)	389
O ²⁻	452
O ²⁻ (aniones formales)	537
[OAl ₃]	350
OCa ₆ (octaedro)	549
OCu ₄	79
OSi ₂	79
(triángulo OSi ₃)	79
(O ₂) ₄	250
(RE)O ₂ (dióxidos)	176, 178
O ₂ S-SO ₃	453
[\bar{T} O ₂] (\bar{T} = Al, Si) (esqueleto tetra-conectado)	457
A-(RE) ₂ O ₃	176
B-(RE) ₂ O ₃	176
C-(RE) ₂ O ₃ (RE = Sc, Y, Ln)	176, 508
(RE) ₂ O ₃ (sesquióxidos)	176, 178, 180

$[(O_3PO)_3Si-O-Si(OPO_3)_3]^{12-}$	441
$O_3S-O-SO_3$	453
O_3S-SO_3	453
O_6	539

P

P	248, 258, 263, 270, 285, 287, 299, 344, 452
Ψ -P	377, 378, 382, 399, 400, 414, 471, 488, 513
Ψ -PAsSe ₃	403, 406
Ψ -PAsSe ₃ \equiv Ψ -P ₂ S ₃	404
PCl ₃	430
PCl ₃ (E)	438
PCl ₃ O	431, 438
PCl ₅	429, 430
PF ₅	430, 431, 434, 437
PF ₅ \rightarrow SF ₄ (E) \rightarrow BrF ₃ (E) ₂ \rightarrow XeF ₂ (E) ₃	438
PH ₃	430
P negro	247, 259, 261, 298, 401, 488
Ψ -P negro	471
PO ₄	316
[PO ₄] ³⁻	313
Ψ -PS	387
Ψ -PS ₂	390
Ψ -P	342, 343, 354
[Ψ -P] ₆ (prisma)	378
P ₂ O ₅	278, 400
P ₂ O ₇	439
[P ₂ O ₇] ⁴⁻	429, 455
[P ₂ O ₇] ⁴⁻ \equiv [Cl ₂ O ₇] ²⁻	415
Ψ -P ₂ S	342
Ψ -P ₂ S ₂ Cl ₂	386
Ψ -P ₂ S ₄	390
P ₄	142, 278, 285, 312, 313, 449, 450, 452
[P ₄] ⁶⁻ (polianión de Zintl)	336, 374
P ₄ (moléculas tetraédricas)	247
P ₄ O ₃ (subóxido)	452
P ₄ O ₆	277, 278, 285, 448, 449, 451
P ₄ O ₇	278, 285
P ₄ O ₈	278, 285
P ₄ O ₉	278, 285
P ₄ O ₁₀	277, 278, 285, 286, 312
Ψ -P ₄ O ₁₀	488
<i>o</i> -P ₄ O ₁₀ (<i>Fdd2</i>)	286

P_4O_x	449, 452
P_4O_x (x = 6, 7, 8, 9, 10)	452
P_4S_3	313, 451, 452, 453
P_4S_7	452, 453
P_4S_9	452, 453
P_4Si_4 (cubos)	378
$P_4Si_4R_4$ (R = t-But)	378
$[P_5]^{3-} \equiv (\Psi-P_5S_3)$	403
$[P_5]^{3-}$ (polianión de Zintl)	403
P_6	269, 378
$[\Psi-P_6]$	382
P_6 (molécula)	247
$\Psi-P_6$	406
$[P_7]^{3-}$ (polianión de Zintl)	451
P_8	378, 379
P_8 (molécula)	247
$P_8(N_8)$	263
$(\Psi-P_8)$	379
$\Psi-P_{32}S_{24}$	417
Pb	237, 240, 248, 452
fcc-Pb	108
anti-PbClF	471
PbClF	489
anti-PbCl ₂	206, 471
PbCl ₂	189
PbCl ₂ (anti-cotunnita)	201, 205, 210, 213, 215
PbCl ₂ (cotunnita)	111, 472, 479, 544, 545, 546
PbF ₂	481
Pb(MoO ₄)	69
[ER] tipo PbO (esqueleto recurrente)	489
PbO	105, 108, 180, 245, 266, 267, 471, 489, 490
PbO ₂	105
α -PbO ₂	452
β -PbO ₂	278
PbS	218
PbSO ₃	218
PbSO ₄	218
PbSb ₂ O ₆	108
PbSe	219
PbSeO ₄	219
$Pb_3Al^{[6]}_2Ge[Al^{[4]}_8O_{18}]O_2$	345
$Pb_3Al^{[6]}_2Ge[Al_8O_{18}]O_2$	358
Pb_3O_4	108
$\Psi-P_m$ (silicatos con anillos dobles)	375

Po	248, 278
α -Po	248
β -Po	250, 304
β -Po	360, 419
Pr	171
$\text{PrAl}_x\text{Ge}_{2-x}$	405
$\text{PtBi}_2(\text{C}_{2a}^2)$	108
PtPb_4	108

R

$\text{Rb}[\text{AlSiO}_4]$	410, 492
RbAlSiO_4	108
$\text{Rb}[\text{BSi}_3\text{O}_8]$	411
Rb_2S	200, 201, 205, 207, 210
$\text{HT-Rb}_2\text{SO}_4$	205
$\text{RT-Rb}_2\text{SO}_4$	205
Rb_2S_2	222
$\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_6$	222, 277
Rb_3Bi	222
Rb_3BiO_3	222
$2 \text{Rb}_6[\text{Si}_3\text{O}_9] \rightarrow \text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}] + \text{Rb}_2\text{O}$	383
$\text{Rb}_{10}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$	382, 383
$\text{Rb}_{14}[\text{Si}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$	380
ReO_3	289
Re_3B	108, 155, 160, 508
$(RE)\text{AlO}_3$ ($RE = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}$ y Ho) (perovskitas) ..	359
Ru	69
Ru_7B_3	155

S

S	248, 258, 261, 263, 265, 336, 337, 360, 430, 475, 477
Ψ -S (silicatos con anillos simples)	375
sc-S	530
Ψ -S	261, 296, 376, 451, 541
S = S (molécula)	389
SCl_2	430
Ψ - SCl_2	372
$\text{SCl}_2(\mathbf{E})_2$	438
SCl_2 (molécula real)	374
Ψ - SCl_2 (trisilicatos)	374
SF_2	435
SF_4	430, 434

SF ₆	431
SO ₂	314, 547
(SO ₂) ²⁻	58, 547
SO ₃	277, 295, 296, 311, 314, 419, 431
SO ₃ fase cúbica	530
[SO ₄] ²⁻	313
SO ₄ (grupos)	475
S-S (enlaces)	419, 530
S-SO ₃	453
S (tipo asbestos)	278
Ψ-S	341, 415
Ψ-S/Ψ-P	383
Ψ-S ₂ Cl ₂	372
Ψ-S ₂ Cl ₂ (tetrasilicatos no-ramificados)	374
S ₂	278
[Ψ-S ₂ P ₄]	382
S ₃	270
Ψ-S ₃ Cl ₂ (pentasilicatos no-ramificados)	372
S ₃ (molécula)	278
S ₃ O ₉	278, 296, 380
S ₃ , S ₄ , S ₆ y S ₁₂ (moléculas cíclicas)	376
Ψ-S ₃	380
S ₄	264, 270
Ψ-S ₄ Cl ₂ (hexasilicatos no-ramificados)	372
S ₄ (molécula)	278
S ₄ N ₄ (molécula)	378
S ₄ O ₁₂	296
[Ψ-S ₄ P ₂]	382
[S ₅] ²⁻ ≡ Ψ-S ₃ Cl ₂	337
S ₆	250, 259, 270
Ψ-S ₆	415
Ψ-S ₆ (molécula)	339
S ₇	250
S ₈	250
S ₉	250
S ₁₀	250
S ₁₁	250
S ₁₂	250
S ₁₂ (molécula)	339
Ψ-S ₁₂ (molécula)	339
S ₁₃	250
S ₁₄	250
S ₁₈	250
S ₂₀	250

Sb	69, 249, 290, 291, 342, 346, 392, 432, 433, 434
Sb ⁻	433
Sb ²⁻	433
Sb ³⁻	433
SbO ₂	290, 291, 293
[(E)SbO ₃]	347
[Sb-Sb] ⁴⁻	433
Sb-Sb-Sb	292
[Sb-Sb-Sb] ⁷⁻ (geometría lineal)	433
Ψ-SbTe ≡ Ψ-PS	391
[Sb(Ψ-I) ₂ (LP) ₃] ⁻ ≡ PF2(F) ₃	437
[Sb ₂] ⁻	391
Sb ₂ O ₃	290, 346, 392
γ-Sb ₂ O ₃	290
Sb ₂ O ₃ (E) ₂	392
Sb ₂ O ₃ (<i>Pccn</i>)	268, 290
Sb ₂ O ₄	278
Sb ₂ O ₅	268, 278, 290, 342
Sb ₃	433
[Sb ₃] ⁵⁻	435, 437
[Sb ₃] ⁷⁻	433, 434, 435, 437
[Sb ₃] ⁷⁻ (oligómeros lineales)	434
[Sb ₃] (grupos angulares)	433, 434
Sb ₄	285
[Sb ₄] ⁴⁻ (en CoSb ₃) (ciclos cuadrados)	433
Sb ₄ O ₆	278, 285
Sb ₄ O ₁₀	278, 285
Sc	120, 171, 172, 223, 510, 511, 512
Sc ^[4]	456
[Sc(N ³⁻) _{4/2}] (esqueleto tetraédrico)	511
ScN (tipo NaCl)	520
[ScN ₂] ³⁻	519
ScP	144
Sc ^[6] ₂ [Si ^[4] ₂ O ₇]	455
Sc ₂ ^[6] [Si ^[4] ₂ O ₇] (thortveitita)	416
Sc ₂ O ₃ (bixbyita)	509
Sc ₂ [Si ₂ O ₇]	373, 441
Sc ₂ Si ₂ O ₇	442
Sc ₂ [Si ₂ O ₇] (thortveitita)	455
Se	248, 261, 278, 296, 385
SeF ₄	431
(E)SeO ₂	385
SeO ₂	296, 337
(E)SeO ₂ ≡ SeO ₃	337

SeO ₂ subóxido	385
SeO ₃	296
(SeO ₃) ²⁻	79
Se ₂ O ₅	296
Se ₆	259
Se ₆ (ciclohexaselenio)	251
Se ₈ (ciclooctaselenio)	251
Si 69, 137, 237, 240, 241, 242, 243, 248, 258, 261, 262, 263, 265, 267, 269, 270, 280, 282, 303, 320, 321, 344, 352, 385, 389, 410, 412, 413, 415, 457, 471, 473, 478, 485, 487	
Ψ-[Si _{0.67} C _{0.33}][Ψ-O] ₂	519
Si (tipo diamante)	278
Si (tipo lonsdaleita)	278
γ-Si	269, 511, 512, 513, 518
Ψ-Si	351, 352, 407, 409, 411, 433, 488, 512
Si → P → S → Cl (proceso de filtración)	513
Si=Si=Si (tipo cumuleno)	388
(Si=Si) ⁴⁺ ≡ Ψ-S ₂	338
Si ≡ Ψ-P	269
Si ≡ Ψ-S	261
Si ²⁻ ≡ Ψ-S	385
Si ^[4]	417, 418
Si aceptor ≡ acidez ≡ Si ^[4]	457
Si ^[6]	333, 344
Si dador ≡ basicidad ≡ Si ^[6]	457
Si ^[6] (N/O) ₆	418
Si ^[6] [P ^[4] ₂ O ₇]	87, 441, 455, 456
Si ^[6] y Si ^[4]	373
[Si] ¹⁰⁻ ≡ [Ψ-P ₂ S ₄]	382
Si (A4)	109
Si-BH ₃ -Si	458
Si-C	378
SiC	69
Si-CH ₂ -Si	458
SiF ₄	433, 438
γ-Si(Ge)	247, 520
γ-Si/Ge (HP)	278
Si (HP) (estructura relacionada)	278
(Ψ-Si) IV-IV	471
Ψ-Si _k P _l S _m Cl _n	399, 409
Ψ-Si _k P _l S _m Cl _n no ramificadas	384
Si-O-Si	458
Si-O-Si grupo lineal	430, 441, 455
HP-SiO ₂ (stishovita)	174

SiO ₂	53, 55, 221, 241, 277, 315, 409, 442, 458
Ψ-SiO ₂	488
SiO ₂ (cristobalita)	109, 278
SiO ₂ (cuarzo)	278
SiO ₂ (keatita)	109, 278
SiO ₂ (stishovita)	107, 278, 284
SiO ₂ (tipo cuarzo)	352
Ψ-SiO ₂ (tipo cuarzo)	487
SiO ₂ (tridymita)	109, 278, 402
[SiO ₃] ²⁻ ≡ (SO ₃)	385
[SiO ₃] ²⁻ ≡ (Ψ-SO ₃)	384
(tetraedros SiO ₄)	79
[SiO ₄] ⁴⁻ (aniones discretos)	371, 372
Ψ-SiP	346, 347
SiP ₂	343, 344
[SiP ₂] (esqueleto)	388
SiP ₂ O ₇	108, 344
[SiP ₂ O ₈] ²⁻	388
Ψ-SiP ₂	343, 345
[SiP ₃] ⁵⁻	145
[SiP ₃] ⁵⁻ ≡ [Ψ-SiS ₃] ²⁻	145
[SiP ₃] ⁵⁻ (aniones)	503, 504
SiP ₃ (grupos triangulares planos)	504
SiS ₂	388, 389
Ψ-SiS ₂	388
[Ψ-SiS ₃]	506
[Ψ-SiS ₃] ²⁻	504
[SiS ₃] ²⁻ anión	507
Si-Si	549
(Ψ-Si)Si	471
(Si-Si) ⁶⁻	373
[SiSi ₃] ⁸⁻ ≡ [Ψ-SiS ₃] ²⁻	145, 505
(Ψ-Si/Ti)	511
Si(Ψ-P)	402, 490
Si ₂ Br ₆	375
Si ₂ (CH ₃) ₇ ⁺ [I ⁺] (carbocatión)	439
Ψ-Si ₂ Cl ₆ (oligosilicatos ramificados)	372
Ψ-Si ₂ Cl ₆ (molécula)	375
Si ₂ I ₆	375
[Ψ-Si ₂ O ₄]	390
[Si ₂ O ₅]	400
[Si ₂ O ₅] ²⁻ ≡ Ψ-P ₂ O ₅	400, 401
[Si ₂ O ₅] ²⁻ esqueleto tetraédrico	400
Si ₂ O ₇	439

$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	373
$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ (dianión)	429, 455
$[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]^{12-}$	374
$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	376, 380, 383
$[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$	374
$\Psi\text{-Si}_3\text{P}$	355
$\text{Si}_3[\text{Si}_2\text{P}_6\text{O}_{25}]$	441, 456
$[\text{Si}_4]^{6-}$	145
$[\text{Si}_4] \equiv [\Psi\text{-P}]^{4-}$	488
$[\text{Si}^{[4]}\text{P}_6\text{O}_{25}]^{12-}$	375
$[\text{Si}_4]^{4-} \equiv \Psi\text{-P}_4$ (polianión de Zintl)	380
$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	376
$[\text{Si}_5]^{8-}$	145
$\text{Si}^{[6]}$	375
Si_6	138, 377
$\text{Si}^{[6]}_3[\text{Si}^{[4]}\text{P}_6\text{O}_{25}]$	375
$[\text{Si}_6]^{6-} \equiv [\Psi\text{-P}_6]$	382
$[\text{Si}_6]^{8-} \equiv [\Psi\text{-P}_4\text{S}_2]$	382
Si_6H_6	378
$[\text{Si}_6\text{O}_{12}]^{12-}$ (hexaciclo)	415
$[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$	377, 378, 380, 382
$[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{8-}$	380, 382
$[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$	380, 382, 390
$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	315, 376
$[\text{Si}_8]$	378
Si_8H_8	379
$\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{C}_{18}$	379
$[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{12-}$ (polianión)	386
$[\text{Si}_8\text{X}_{20}]$	379
$[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]^{24-}$	376
$\text{Si}_{46}\text{O}_{92}$ (melanophlogita)	282
$\Psi\text{-Si}_k\text{P}_l\text{S}_m\text{Cl}_n$	371
Sm	171, 179
Sm (dhcp)	108
SmO	175
$\text{Sm}_{4.67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$	217
$\text{Sm}_{4.67}\text{Si}_3$	217
Sm_5Si_3 (tipo- Mn_5Si_3)	217
Sn	69, 137, 237, 240, 241, 248, 258
$\gamma\text{-Sn}$	241, 278, 284
$\Psi\text{-Sn}$	292
$\Psi\text{-}[\text{Sn}(1)\text{O}(1)_2(\text{O}2)][\text{Te}(2)\text{O}(2)] \equiv \Psi\text{-Te}_2\text{O}_4 = \text{TeO}_2$	293
SnF_2	297
SnO	489

SnOCa ₃ (anti-perovskita <i>BOA</i> ₃)	516
SnO ₂	69, 241, 278, 284
SnO ₂ (casiterita)	174
Ψ-SnO ₂	301, 304
(E)Ψ-SnO ₂	300, 301
Ψ-[SnSe ₃] (grupos)	508
[Sn ₂ P ₆] ¹²⁻	375
Sr	106, 120, 269
(Sr ²⁺) ₂ [Ψ-P ₂ O ₅][SrCl ₂]	513
SrAl ^[6] [Al ^[4] O ₇]	345
SrAl ₂	139, 267, 346, 352, 410, 473, 490, 492, 493
SrAl ₂ O ₄	360
Sr[Al ₂ O ₄] ≡ Sr ₆ [Al ₁₂ O ₂₄]	354
Sr[Al ₂ Si ₂ O ₈] (slawsonita)	411
SrLaSi ₂	261
SrO	354
SrS	218
SrSO ₄	218, 220
SrSe	219
SrSeO ₄	219
SrSi ₂	61, 140, 142, 143, 267, 278, 286, 288, 414
SrSi ₂ (fase de Zintl)	355
SrSi ₂ (HP)	278
SrTiO ₃	106
SrTi ₃ Al ₆ ^[6] [AlO ₄] ₂ O ₁₁	333, 358
Sr ₂ Eu[AlO ₄]O	333
Sr ₂ Ge	215
Sr ₂ GeO ₄	215
Sr ₂ PbO ₄	108
Sr ₂ Si	215
Sr ₂ SiO ₄	215
Sr ₃ [AlO ₄]F	333
Sr ₃ [Al ₂ O ₅]Cl ₂	354
Sr ₃ Al ₂ O ₅ Cl ₂	513
Sr ₄ Al ^[6] ₄ [Al ^[4] ₁₀ O ₂₃]O ₂	348, 358
Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅	333, 360
Sr ₄ [Si ₄ O ₁₂]	376
Sr ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	217
Sr ₅ As ₃	217
Sr ₅ As ₃ (Mn ₅ Si ₃)	217
Sr ₆ Bi ₂ [Al ₁₂ O ₂₄]O ₃	353
Sr _{7/8} □ _{1/8} (Sr _{1/4} Al _{3/4})O _{9/4} □ _{3/4} (□ = vacante)	338
Sr ₇ [Al ₁₂ O ₂₄]O	353
Sr ₉ [Al ₆ O ₁₈]	416

T

[TO ₄] (T =Si, P, As, S, etc.)	277, 285
[T ₈ O ₁₆]	406
Ta	69
Tb	179
Te	248, 278, 299, 300, 303, 419, 539
γ-Te	304
Ψ-Te	539
Ψ-Te (bi-conectado)	292
Te = Te	300, 301
Te (HP)	278
I-Te	252
II-Te	252
III-Te	252
IV-Te	252
(E)[TeO ₂]	304
HP-TeO ₂	304
HP-γ-TeO ₂	278
TeO ₂	278, 297, 298, 300, 301
TeO ₂ (paratelerita)	301
α-TeO ₂ (paratelerita)	301
TeO ₃	277, 278, 289, 304, 419, 530
Ψ-TeO ₃	360
[TeO ₆]□Ca ₃	516
[TeO ₆]□Cd ₃ (telurato A□B ₃)	516
Te-Te (enlaces de 2c, 2e)	539
V-Te	252
Te ₂ O ₈	298
Ψ-[TeI ₂]	435
Th	69
fcc-Th	108
ThO ₂	108
ThSi ₂	278, 286
Th ₃ N ₄	108
Th ₃ P ₄ (D73)	108
Th ₃ Pd ₅	109
Ti	241, 246, 298, 299, 300
Ti _{0.8} V _{0.2}	246
fcc-Ti	108
hcp-Ti	116, 156, 185, 359
ω-Ti	245, 285
TiB ₂	155
β-TiCl ₃	165

TiCoSb	487
TiN	88, 155
TiO	88, 155
TiO (NaCl)	108
TiO ₂	53, 69, 109, 156, 185, 277, 284
TiO ₂ (brookita)	298, 300
TiO ₂ (rutilo)	116, 303
TiP ₂	481
TiSi ₂	205, 207, 210, 215, 544, 545, 546
Ti ₂ B	155
Ti ₂ N	88
δ-Ti ₂ O	284, 285
Tl	120, 172
Tl _{0.54} Bi _{0.46}	246
TlII	159
TlPd ₃ O ₄	109
Tl ₂ O ₃	508
[TO ₄] (T = Al, Si, P, Ge, As, etc.)	314
[TO ₄]	355

V

V	293
VAs	481
VCoSi	210
VS	480, 481
V[SiP ₂ O ₈]O	388
V ₂ O ₅	293, 294, 343, 402

W

W	106
bcc-W	109, 359
WGe ₂	265
W ₂ CoB ₂	108

X

X-X (moléculas de halógenos)	373
Xe	430, 432
Xe-F enlaces lineales	431
XeF ₂	429, 430, 431, 434, 443
XeF ₂ (tipo HVI) molécula linear	435
XeF ₃	430

XeF ₄	430
XeF ₆	432
XeO ₄	431
X-O-X	305

Y

Y	109, 120, 171, 172, 223
YAl ₂	481
YAs	144
YF ₃	109
YP	144
Y ₃ Al ₅	110
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (granate)	109, 110, 115, 116
Y ₃ (SiO ₄) ₃ N	217
Y ₃ [SiO ₄] ₃ N (tipo apatito)	372
Y ₂ Si ₃	108, 116, 217
Y ₂ Si ₃ (Mn ₅ Si ₃)	217
Y ₂ Si ₃ O ₁₂ N	108, 116
Y ₅ Si ₃ /Y ₅ Si ₃ O ₁₂ N	199
fcc-Yb	183, 184
YbFe ₂ O ₄	108
YbGa ₂	405
YbGe ₂	405
YbOOH	183
Yb ₃ Ge ₅	405
Yb ₃ [Ge ₅ □]	402, 405

Z

Zn	406, 411
hcp-Zn	109
ZnCuP ₂ O ₇	455
ZnO	109, 476
ZnS	53, 175, 178, 182, 218, 221, 244, 493
[ZnS]	221, 527
ZnS (blenda)	55, 278, 281
ZnS-NaCl	175
ZnS-NaCl-CsCl (transición)	219
ZnSO ₄	218, 221, 527
ZnSO ₄ (HT)	278, 281
ZnSb ₂ O ₄	108
ZnSe	219, 245
Ψ-ZnSe	486

ZnSe: blenda/wurtzita → cinabrio → NaCl	281
ZnSeO ₄	219
ZnTe	125, 245, 265, 471
Ψ-ZnTe	487
ZnTe (HP)	278
Zn ₂ V ₂ O ₇	455
Zn ₃ P ₂ (anti-bixbyita)	503
Zr	245, 246
ZrGe	123
ZrP ₂ O ₇	108
Zr(SO ₄) ₂	108
ZrSi	123
ZrSiO ₄	109
Zr[SiO ₄] (zircón)	372
Zr ₂ ON ₂ (oxinitruros)	508



ÍNDICE DE MATERIAS

ÍNDICE DE MATERIAS

A

adamantano	449, 451
AIM (modelo de Bader)	305
aleaciones reales rellenas de oxígeno	225, 226, 277, 471, 495
aleaciones rellenas de oxígeno	106, 107, 225, 226
algoritmos genéticos	61
alta presión	61, 87, 95, 123, 124, 141, 167, 174, 175, 176, 183, 194, 200, 204, 205, 206, 210, 211, 213, 214, 218, 221, 224, 225, 226, 236, 238, 240, 243, 244, 245, 252, 264, 272, 278, 286, 287, 292, 323, 340, 342, 345, 359, 373, 415, 418, 419, 473, 474, 489, 491, 511, 530, 532, 533, 534, 535, 538, 539, 541, 544, 545, 546, 550, 551
aluminatos completamente conectados	351
aluminatos con cadenas dobles	342
aluminatos en anillo	333
aluminatos en cadena	333
aluminatos laminares	343
AMM, concepto	223, 224, 445, 451, 528, 529
amplitudes de vibración de los átomos de O puente	454, 459
análisis topológico computacional	126
andalusita	333
anfíboles	390
anhidrita	218, 220
anión tipo mariposa $[\text{Ge}_4]^{4-}$	387
anti-bixbyitas	503, 509, 510, 518, 521
anti-fluorita	181, 182, 200, 201, 203, 204, 205, 206, 213, 214, 481, 484, 485, 486, 508, 509, 514, 515, 519, 545
apatitos	217
apatitos de las tierras raras	217
arsenolamprita	247, 249, 260, 278, 287, 288, 296
arsenolita	287
atractores de la ELF (bassin, cuencas)	455
atractores lenticulares	455

B

barita	113, 114, 123, 124, 527
Bartell, modelo de	73, 74, 75, 78, 80, 315
BCP (puntos críticos de enlace)	449, 450
berlinita	245, 267, 352, 471, 487
bixbyitas rellenas	503, 510, 514
Blatov, modelo de empaquetamiento de redes	126, 127, 561
blenda .	55, 125, 178, 179, 218, 219, 221, 244, 245, 278, 281, 316, 317, 318, 352, 484, 485, 486, 487, 489, 490, 491, 514, 515, 518, 527, 535
Borisov, estado cristalino	105, 106
Born-Fajans-Haber (ciclo)	55, 56, 57, 58, 187
Born-Landé	54, 89
Born (parámetro)	54
boruros	88, 155
Bragg-Slater, modelo de	70, 71, 76, 77, 80
brookita	298, 299, 300, 301, 304
brownmillerita	340, 341, 342
[BS] esqueletos constituyentes	489

C

calcogenuros de metales divalentes	218
calcopirita	316, 317
cálculos de DFT	433, 484
caminos de reacción	187
caolinita	400
carbono C ₈ , estructura	238, 239
carbono tetragonal, estructura	239
carburos	88, 155, 175
casiterita	174, 241, 242, 304
cationes <i>ex-officio</i>	332, 491
chiavennita	413
chondrodita	160, 163
cicloaluminatos	338
ciclopropano	443
ciclosilicatos	277, 416
cinabrio	60, 125, 218, 219, 244, 245, 265, 279, 280, 281, 471
claudetita-I y II	287
clinohumita	160
CN	476

CN (número de coordination)	71, 72, 73, 78, 79, 87, 88, 96, 109, 122, 203, 219, 225, 240, 280, 288, 296, 306, 331, 409, 418, 420, 456, 457, 519, 528, 531
coesita	75, 442
compuestos intersticiales	77, 88, 118, 155, 175, 176, 224
compuestos ricos en metal	155
concepto de isolobularidad de Hoffmann	441, 442, 459, 550
Concepto Extendido de Zintl-Klemm (EZKC)	194, 203, 264, 335, 338, 339, 341, 342, 346, 351, 354, 355, 359, 360, 371, 380, 382, 392, 411, 415, 416, 418, 420, 455, 471, 476, 480, 481, 482, 483, 488, 492, 493, 494, 503, 505, 510, 511, 512, 516, 518, 519, 520, 521, 527, 548, 550
concepto oxidación-presión (OPC)	132, 159, 206, 207, 228, 544, 548
condensación de tetraedros	315
constante de Madelung	54, 56, 69
corindón	72, 87, 90, 223, 348, 408
cotunnita	111, 176, 189, 200, 201, 202, 203, 205, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 226, 471, 472, 473, 475, 477, 479, 480, 481, 482, 492, 505, 506, 532, 533, 535, 545, 546, 551
covalencia	58, 92, 93, 96, 140, 172, 410
cristobalita	74, 75, 78, 109, 124, 125, 221, 278, 280, 281, 284, 293, 297, 303, 315, 316, 318, 320, 351, 409, 442, 527
cristobalitas rellenas	359
cuarzo	75, 79, 87, 124, 125, 221, 244, 245, 265, 267, 278, 279, 280, 281, 287, 289, 290, 295, 311, 352, 353, 354, 383, 409, 442, 456, 487, 527
Cuarzo	279
cuasi-átomos intersticiales (ISQs)	539, 540, 549
cubano	239, 263, 378, 379
cumuleno	283, 284, 388

D

(D) átomo dador	471, 480
delafossitas	171, 172, 173, 194, 360
densidad electrónica (DE)	449, 450
descomposición de estructuras	259
dialuminatos	334, 373
diamante	69, 124, 125, 135, 136, 138, 140, 204, 207, 236, 237, 238, 239, 240, 242, 244, 247, 248, 249, 257, 258, 259, 260, 261, 265, 272, 278, 281, 284, 293, 294, 295, 304, 316, 318, 351, 360, 409, 473, 490
difracción de Rayos X a alta presión	213

dismutación del Sb	292
distancias metal-metal 118, 128, 158, 172, 173, 194, 195, 196, 360, 367, 499	
distancias M-M (constancia)	118
distorsiones concertadas	185
dmisteinbergita	407, 408
DOS (densidad de estados)	146

E

efecto de la alta presión	226
electruros	94, 97, 532, 551
elementos del Bloque <i>p</i> 146, 235, 271, 277, 305, 306, 311, 313, 314, 323, 331, 332, 380, 420, 440, 448, 470, 473, 490, 495, 504, 548	
óxidos	235, 277, 279, 291, 299, 305, 311, 313, 314, 323, 331, 332, 440, 447, 548
preservación de la estructura	311
ELF (basins, cuencas)	322, 419, 445, 455, 532
ELF (Función de Localización de Electrones) ... 95, 150, 314, 325, 326, 365, 423, 556	
elipsoides térmicos lenticulares	454, 455, 458
energía reticular	54, 55, 56, 57, 58, 60, 62, 73, 89, 97
enlace covalente	69, 70
enlace de (3c, 2e)	349, 350, 356, 357, 440, 442, 443, 445, 446, 458
enlaces electrón-electrón	539, 540
enlaces Te-Te	300, 301, 303, 305, 539
enlaces tipo banana P-O-P	286, 449
entalpía de formación	55, 57, 58, 436
espinela 70, 72, 169, 170, 171, 194, 205, 207, 209, 210, 213, 214, 353, 354, 360, 371, 528, 529, 531, 545	
esqueletos preferidos [EP]	470, 494
esqueletos recurrentes [ER]	490
esqueletos-T	312, 331, 333, 372, 409, 410
esqueletos tetra-conectados	235, 240, 244, 492
esqueleto tipo grafeno	475
estructuras de As, Sb y Bi	246
estructuras del carbono	236
estructuras del N	246
estructuras del P	247
estructuras del Si, Ge, Sn y Pb	240
estructuras tipo bixbyita	178, 179, 183
estructura tipo diamante	124, 125, 140, 236, 257, 261, 304, 351

éteres	94, 315, 429, 442, 445, 459, 483
eucryptita	471, 487

F

familia de la humita	107, 160, 163
familia de la leucophoenicita	107, 160, 161, 162
fases ausentes	206
fases de Frank-Kasper	110
fases de Friauf-Laves	171, 205, 210
fases de Heusler	483, 484, 485, 487
fases de Novotny-Juza	483
fases monoclinicas B- Ln_2O_3	179
feldespato	407, 408, 410
fluorita 72, 108, 114, 115, 176, 178, 179, 180, 182, 204, 205, 206, 210, 215, 226, 472, 475, 503, 508, 509, 518, 535, 546	
fluorita con defectos	179, 508, 509
fluoroapatito	103, 104, 164, 217
formalismo de fragmentos de Burdett	270, 271, 273, 441, 452, 462
forsterita	113, 155, 160, 162, 213
fractales	384
fragmentación de estructuras	315
frontera de Zintl	138, 139, 148, 332
fullereno	148, 236, 237, 238

G

geometrías hipervalentes	433
georgbokiita	79
gillespita	458
grafito	69, 236, 237, 238, 239, 240, 270, 530
granates	333, 334, 371
grupos angulares T-O-T	313, 315
grupos lineares T-O-T (X-O-X)	279, 305, 315, 429

H

halógenos	253, 272, 334, 373
hélices trigonales	125, 244, 251, 252, 259, 265, 266, 287, 353, 354
hepteles	236, 253
Hess, ley de	55

heterocubos Ca_4Te_4	517
hexacelsiano	407
hexametildisiloxano	429, 443, 444, 452
hexametilentetramina	449, 451
hibridación	73, 148, 235, 298, 311, 323, 431
hipervalencia	429, 432, 438, 459, 550

I

interacciones de no-enlace	73, 74, 75, 76, 87, 315, 321
interacciones electrostáticas	54, 62
interacciones iónicas	145, 148
isolobularidad y aductos	447

J

johachidolita	345
---------------------	-----

K

keatita	75, 109, 278, 281, 282, 409, 442
kotoita	108, 155, 160, 161, 162
krotita	351

L

Laplaciana de la densidad electrónica del Al	449, 450, 529, 530
Lebedev, model de	104, 105, 107, 128
lonsdaleita	109, 140, 236, 237, 238, 260, 261, 278, 280, 293, 294, 351

M

magnesita	77, 86
marcasita	343
Máximos No-Nucleares (NNM) (MNN)	318, 319, 323
mayenita	355
melanophlogita	109, 278, 281, 282
MEM (método de máxima entropía)	549
metales	57, 72, 88, 90, 94, 96, 97, 116, 117, 137, 138, 146, 155, 172, 173, 175, 180, 217, 218, 235, 242, 277, 284, 305, 320, 323, 331, 334, 360, 385, 392, 470, 490, 531, 534, 539, 549, 550, 551
metales alcalinos	94, 135, 205, 331, 400, 483, 492, 531

metales padre	90, 116, 118, 156, 158, 176, 194, 359
metavariscita	239, 240, 244, 264, 278, 293, 294, 402, 411, 412, 413
mica	399, 400
modelo de descomposición de Schubert	259
modelo de Goldschmidt-Pauling	70, 80
modelo iónico	54, 55, 57, 62, 69, 70, 73, 80, 85, 86, 87, 89, 94, 96, 97, 103, 106, 107, 109, 118, 127, 128, 277, 279, 314, 527
moléculas HV _I	430, 431, 432, 433, 435, 436, 439, 440
moléculas HV _{II}	431, 432
moléculas isoelectrónicas	438
moléculas isolobulares	451
MO (modelo de orbitales moleculares)	59
monoaluminatos	331, 333
monosilicatos	371
muestreo aleatorio	60
Musher, modelo de	432, 440

N

N-denso	247
nitruros	88, 155, 175, 243, 508, 514
nivel de Fermi	146
NMR	94, 438, 483
N-negro	247, 561
norbergita	160, 163, 507, 508
nortriciclano	451, 452

O

O'Keeffe y Hyde, modelo	73, 80, 106, 108, 226
oligoaluminatos	333, 334, 335, 393
oligosilicatos	372, 374
olivino ...	85, 86, 109, 112, 113, 160, 162, 163, 164, 203, 205, 208, 209, 210, 213, 214, 225
ordenamientos catiónicos	107, 127, 156, 161, 194, 215, 535
óxido de etileno	443
óxidos de antimonio	290, 291
óxidos de azufre	295
óxidos de fósforo	285
óxidos de las tierras raras	176, 179, 194
óxidos de los tetreles	285

óxidos de selenio	296
óxidos de telurio	297
óxidos metálicos	235, 277, 305
oxinitrurosilicato	416
oxisales	277, 547, 551

P

paracelsiano	411, 412, 413, 414
pares de enlace .. 146, 280, 282, 286, 311, 323, 373, 407, 432, 436, 437, 453	
pares de Lewis (pares solitarios) .. 95, 96, 259, 285, 303, 305, 311, 323, 532, 533, 548, 551	
Pascal, Blaise	518
paseo estructural	210, 211, 219, 245, 546
penteles 140, 142, 236, 247, 253, 260, 263, 264, 265, 266, 268, 286, 291, 293, 294, 297, 343, 347, 354, 377, 392, 400, 513	
perovskitas 121, 179, 215, 216, 224, 225, 359, 360, 416, 419, 420, 516, 528, 529	
perovskitas con defectos	338
perovskitas de las tierras raras	359
petalita	457, 488
pirocloro	527
pirofosfato	277, 441
piroxeno	418, 419, 420
polarizabilidad	57
Zintl	493
polianiones de antimonio	433
polianiones de Zintl tipo fullereno	148
poliedros catiónicos centrados por aniones	73, 78
poliedros de Voronoi-Dirichlet	127
potasiuros	483
predicción de estructuras cristalinas	60
predicciones ab initio	59, 62
preservación de estructuras	171, 277, 311
presión química (CP)	561
prismano	246, 377, 378, 381
proceso de atomización	56, 187
proceso de filtración	263, 269, 337, 391, 402, 513
pseudo-átomos	357, 371, 383, 413, 471, 491, 519

Q

QCBED (Quantitative convergent beam electron diffraction) 96, 534

R

radios atómicos 70, 71, 76, 77
 radios covalentes 71
 radios de no-enlace 73, 74, 76, 77, 78, 80, 429
 radios de Slater 59, 71, 76, 77, 79, 80, 81
 radios de van der Waals 76, 77
 radios iónicos 55, 56, 71, 72, 73, 77, 78, 80, 87, 92, 169, 277, 306, 360
 rankinita 373
 recocido simulado 60
 reconocimiento de cationes 226
 red plana 3^6 173, 208, 353
 red plana 4^4 182, 193, 489, 490
 red plana 4.8^2 240, 295
 red plana 6^3 208, 400, 406, 531
 red plana de Kagomé 353
 red tipo McMahon 345
 reedmergnerita 411
 regla 8-N 298, 493, 542
 regla 8-N (Pearson) 137, 148, 235, 253, 360, 392, 420, 430
 regla de la relación de radios 73, 88
 regla del octete de Lewis 137, 430
 regla N+10 343
 reglas de Pauling 72, 73, 85, 87
 relación catiónica 413
 relación de Wondratschek, Merker y Schubert 103, 164, 217, 225, 226
 relación ζ 357
 rutilo 87, 92, 107, 116, 118, 156, 174, 185, 186, 194, 241, 242, 278, 284,
 293, 297, 301, 302, 303, 304
 rutiloide AlOOH 174

S

Schrödinger, ecuación de 59
 sepiolita 400
 sexteles 236, 253, 261, 265, 267, 268, 295, 297, 298, 304, 433
 Si^[4] tetraédrico 277, 392, 403, 409, 415, 416

Si ^[6] octaédrico	87
silicatos de magnesio	161
silicatos en anillo	375, 393, 415
silicatos en cadena	384, 393
silicatos en cadena doble no ramificada	384
silicatos laminares	399, 420
sílice fibrosa	283, 284
silicio 124, 141, 240, 248, 261, 263, 270, 279, 281, 295, 332, 337, 351, 387, 393, 399, 406, 408, 409, 415, 416, 420, 455, 490	
silicocumuleno	283
silimanita	290, 291, 333, 392
sinhalita	86
slawsonita	411
Spinoza	257
stishovita	79, 87, 107, 174, 241, 242, 278, 284, 306, 409
subóxidos de fósforo	287, 453
sulfatos alcalinos	224, 545
sulfoxilatos (magnitudes ΔH_f° y ΔG_f°)	547
sulfuros alcalinos	200, 201, 204, 207, 481
sulfuros de fósforo	451, 452

T

talco	400
TDS (dispersion térmica difusa)	91, 92, 455
tectoaluminatos	333, 350, 351, 354, 355
tectoaluminatos infra-conectados	351, 354, 355
tectoaluminatos supra-conectados	351, 355
tectosilicatos	350, 409, 413, 420
tectosilicatos completamente conectados	409
tectosilicatos infra-conectados	409
telurita	297, 298, 299, 300, 301, 302, 304, 432
telurita (paratelurita) y rutilo	301
α -TeO ₂ y rutilo	301
terbutilcubilcubano	239
tetreles	136, 137, 139, 204, 235, 236, 238, 244, 253, 265, 267, 268, 285, 297, 301, 352, 409, 410, 440, 470, 473, 491, 492, 493, 495, 511, 512, 518, 519
γ -Te y TeO ₃	304
thenardita	207, 208, 209, 210, 213, 214, 545

Thom, René	469, 495, 527, 551
thortveitita	416, 455, 456
tipo estructural “5-5”	476, 482, 483
Topospro	126, 131, 219, 228, 496
transferencia de carga entre cationes	491
transformaciones lineales	158
transición anti-fluorita-anti-cotunnite-Ni ₂ In-thenardite	214
transición B1-B2	122, 123
transición B1-B33-B2	216, 224
transición B33-B2	120, 123, 216, 538
transición blenda-NaCl-CsCl	221
transición blenda-wurtzita-cinabrio-NaCl	281
transición C9-calcopirita	316
transición C9-β-cristobalita	315
transición cuarzo-tridymita-cristobalita	125, 280, 281
transición espinela-thenardita-olivino	209
transición fluorita-cotunnite-Ni ₂ In	200, 472, 475
transición olivino-espinela	203
tremolita	391
tridymita	75, 109, 125, 278, 280, 281, 294, 315, 351, 402, 409, 442
tridymitas rellenas	351
turkestanita	378, 379

V

variscita	244, 278, 294, 351, 352, 411, 412
VB (teoría de enlace de valencia)	59, 136, 235, 236, 237, 257, 267, 272, 285, 304, 311, 436, 439, 441, 449, 462, 548
VBT (termodinámica basada en volúmenes)	58, 61, 62, 63, 89, 543, 544, 546, 547, 548, 555
VSEPR (modelo de Gillespie)	313, 324, 372, 393, 435, 436, 437, 438, 439, 441, 442, 445, 446, 451, 459, 461

W

wadsleyita	373
wurtzita	60, 218, 219, 220, 245, 280, 281, 409, 490, 493, 494, 549

X

xonotlita	390, 391, 458
-----------------	---------------

Y

yeso 245

Z

Zintl 135, 136, 437, 438

concepto 135, 136, 138, 141, 142, 144, 148, 149, 331, 456, 457, 469, 480, 549

concepto extendido 452

fases 61, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 143, 145, 147, 148, 149, 180, 245, 261, 267,
268, 269, 271, 272, 282, 286, 287, 288, 291, 295, 321, 332, 336, 337, 343, 346,
352, 355, 360, 371, 375, 385, 386, 387, 388, 391, 393, 402, 404, 407, 408, 410,
414, 420, 452, 469, 470, 484, 492, 493, 503, 505, 507, 520, 541polianiones 136, 138, 139, 140, 142, 145, 146, 147, 148, 253,
268, 278, 279, 286, 294, 295, 296, 305, 331, 332, 335, 336, 338, 339, 342, 343,
347, 360, 371, 374, 380, 382, 386, 390, 391, 393, 403, 405, 406, 407, 432, 435,
451, 459, 469, 470, 493, 513

Zintl-Klemm 514

concepto 136, 148, 243, 267, 271, 283, 331, 332, 334, 336,
342, 343, 345, 347, 361, 371, 372, 373, 375, 376, 380, 383, 384, 410, 413, 419,
420, 432, 518, 520, 543, 550concepto extendido 127, 128, 194, 203, 331, 343, 360, 380, 382, 392, 420, 432, 470,
503, 505, 521, 527, 548, 550, 561

Zunger-Cohen, radios de 76, 77



**UNIVERSIDAD
DE BURGOS**

**Servicio de Publicaciones e
Imagen Institucional**

ISBN 978-84-18465-02-4



9 7884 18 465024