

## I-6 SÓLIDOS

### CONTENIDO

- I-6.1 Introducción
  - I-6.1.1 Generalidades
  - I-6.1.2 Fases estequiométricas y no estequiométricas
- I-6.2 Nombres de las fases sólidas
  - I-6.2.1 Generalidades
  - I-6.2.2 Nombres de minerales
- I-6.3 Composición química
  - I-6.3.1 Fórmulas aproximadas
  - I-6.3.2 Fases de composición variable
- I-6.4 Notación de los defectos puntuales (Kröger-Vink)
  - I-6.4.1 Generalidades
  - I-6.4.2 Indicación de la ocupación de posiciones
  - I-6.4.3 Indicación de las posiciones cristalográficas
  - I-6.4.4 Indicación de las cargas
  - I-6.4.5 Clústeres (cúmulos) de defectos y ecuaciones cuasi-químicas
- I-6.5 Nomenclatura de las fases
  - I-6.5.1 Introducción
  - I-6.5.2 Notación recomendada
- I-6.6 Fases no estequiométricas
  - I-6.6.1 Introducción
  - I-6.6.2 Estructuras moduladas
  - I-6.6.3 Estructuras con cizalladura cristalográfica
  - I-6.6.4 Celda unidad maclada o maclado químico (*twinning*)
  - I-6.6.5 Estructuras infinitamente adaptables
  - I-6.6.6 Compuestos de intercalación
- I-6.7 Polimorfismo
  - I-6.7.1 Introducción
  - I-6.7.2 Uso de los sistemas cristalinos
- I-6.8 Sistemas amorfos y vidrios
- I-6.9 Observaciones finales

## I-6.1 INTRODUCCIÓN

### I-6.1.1 Generalidades

Este Capítulo trata de la nomenclatura de los sólidos. En éstos suele ser muy difícil construir nombres a partir únicamente de las fórmulas que sean suficientemente descriptivos, sobre todo cuando se desea transmitir una información estructural detallada. En determinados casos, como son los nombres de minerales, la notación de defectos puntuales y la notación de fases metálicas, el lector puede remitirse a la bibliografía especializada (Nota 6a).

### I-6.1.2 Fases estequiométricas y no estequiométricas

En sistemas binarios y de multicomponentes, pueden aparecer fases cristalinas intermedias (estables o metaestables). Termodinámicamente, la composición de cada fase es variable. En algunos casos, la posible variación en la composición es muy pequeña, como por ejemplo en el caso del cloruro de sodio. Tales fases se llaman estequiométricas. En cambio, en otras fases pueden aparecer variaciones apreciables de la composición, como por ejemplo en la wustita. Estas fases se llaman no estequiométricas (Nota 6b). En general, es posible definir una composición ideal respecto de la cual se producen las variaciones. Esta composición, llamada la composición estequiométrica, es generalmente aquella en que la razón de los números de los diferentes átomos se corresponde con la razón de los números de las posiciones cristalográficas normales de cada tipo en el cristal ideal (ordenado). Este concepto puede usarse aun cuando dicha composición estequiométrica no esté incluida en el intervalo de homogeneidad de la fase. El término “no estequiométrico” no significa fases con fórmulas complejas, sino que son de *composición variable*.

## I-6.2 NOMBRES DE LAS FASES SÓLIDAS

### I-6.2.1 Generalidades

Los nombres de las fases estequiométricas, como NaCl, derivan sencillamente del Capítulo I.5, y sus fórmulas se presentan en el Capítulo I-4. Aunque el NaCl en estado sólido consiste en una red infinita de unidades,  $(\text{NaCl})_{\infty}$ , el compuesto se nombra como cloruro de sodio y se representa simbólicamente como NaCl.

Sin embargo, en las fases no-estequiométricas y en las soluciones sólidas, se prefieren las fórmulas a los nombres, ya que los nombres estrictamente lógicos tienden a ser complicados e inconvenientes. Deben usarse sólo cuando resulte inevitable (como es el caso de los índices bibliográficos) y deben construirse en el siguiente estilo:

Nota 6a. Desde la edición de 1970 del “*Red Book*”, el uso internacional de la nomenclatura del estado sólido ha cambiado significativamente. La nomenclatura que aquí se presenta varía en muchos aspectos de las versiones anteriores de estas recomendaciones.

Nota 6b. En la terminología antigua las fases no estequiométricas se llamaban a menudo *bertóolidos*. Esto ya no se recomienda.

*Ejemplos:*

1. sulfuro de hierro(II) (deficiente en hierro)
2. dicarburo de molibdeno (con exceso de carbono)

### **I-6.2.2 Nombres de minerales**

Los nombres mineralógicos sólo deben usarse para designar las especies minerales respectivas y no para definir la composición química; así, el nombre calcita se refiere a un mineral concreto (diferente de otros minerales de composición similar) y no es un término para indicar el compuesto químico cuya composición se expresa apropiadamente con el nombre carbonato de calcio.

No obstante, puede emplearse un nombre de mineral para indicar un tipo estructural. Cuando sea posible, un nombre que se refiera a un grupo general debería sustituir a otro nombre más específico. Por ejemplo, un gran número de minerales reciben el nombre de espinelas, aunque tienen constituyentes atómicos muy diferentes. En este caso, debe emplearse el nombre genérico tipo *espinela*, en lugar de otros más específicos, como cromita, magnetita, etc. El nombre del mineral, que se imprime en bastardilla, debe ir acompañado de la fórmula química representativa. Esto es de importancia particular para los tipos *zeolita*. (Nota 6c).

*Ejemplos:*

1.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (tipo *espinela*)
2.  $\text{BaTiO}_3$  (tipo *perovskita*)

## **I-6.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA**

### **I-6.3.1 Fórmulas aproximadas**

La fórmula a usar en un caso dado depende de cuánta información deba transmitirse. Una notación general, que puede utilizarse aun cuando el mecanismo de la variación sea desconocido, consiste en poner el signo  $\sim$  (léase *circa*, o aproximadamente), delante de la fórmula.

*Ejemplos:*

1.  $\sim \text{FeS}$
2.  $\sim \text{CuZn}$

Si se desea dar más información, puede usarse alguna de las notaciones que se indican a continuación.

### **I-6.3.2 Fases de composición variable**

Para una fase cuya variación de composición se debe única o parcialmente a la sustitución, los símbolos de los átomos o grupos que se reemplazan mutuamente se separan con una coma y se ponen juntos entre paréntesis. Si es posible, la fórmula se escribe de forma tal que represente los límites del intervalo de homogeneidad de la fase, cuando falta uno u otro de los dos átomos o grupos. El orden de citación es el alfabético (Nota 6d).

Nota 6c. Ver "Chemical Nomenclature and Formulation of Compositions of Synthetic and Natural Zeolites", *Pure Appl. Chem.*, **51**, 1091 (1979).

Nota 6d. Cuando se desee resaltar la información estructural, se permiten desviaciones en el orden alfabético de citación de los cationes (Sección I-4.6.3).

*Ejemplos:*

1. (Cu,Ni) indica el intervalo completo de composición, desde el Cu puro al Ni puro.
2. K(Br,Cl) comprende el intervalo, desde el KBr puro al KCl puro.

Las fases en las que la sustitución también produce posiciones vacantes se indican de la misma forma.

*Ejemplos:*

3. (Li<sub>2</sub>,Mg)Cl<sub>2</sub> indica la solución sólida de composición intermedia entre LiCl y MgCl<sub>2</sub>.
4. (Al<sub>2</sub>,Mg<sub>3</sub>)Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub> representa la solución sólida de composición intermedia entre MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (= Mg<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tipo *espinela*) (= Al<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>).

En casos más complicados, debe usarse siempre una notación en la que haya variables que definan la composición. Puede indicarse también el intervalo de las variables. Así, una fase resultante de la sustitución de un átomo A por otro B se escribe A<sub>m+x</sub>B<sub>n-x</sub>C<sub>p</sub> (0 ≤ x ≤ n). No son aquí necesarios las comas ni los paréntesis que se indicaron más arriba.

*Ejemplos:*

5. Cu<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) es equivalente a (Cu,Ni) pero la primera representación aporta mayor información.
6. KBr<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) es equivalente a K(Br,Cl).
7. Li<sub>2-2x</sub>Mg<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1) es equivalente a (Li<sub>2</sub>,Mg)Cl<sub>2</sub> pero indica explícitamente que aparece una posición vacante por cada sustitución de 2Li<sup>+</sup> por Mg<sup>2+</sup>.
8. Co<sub>1-x</sub>O indica que hay posiciones catiónicas vacantes; para x = 0 la fórmula corresponde a la composición estequiométrica CoO.
9. Ca<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-x</sub> indica que el Zr ha sido sustituido parcialmente por Ca, dejando posiciones aniónicas vacantes; para x = 0 la fórmula corresponde a la composición estequiométrica ZrO<sub>2</sub>.

Si se desea indicar que la variable x se limita solo a valores pequeños, pueden utilizarse δ o ε, en lugar de x. Una composición específica o un intervalo de composición pueden indicarse con el valor de la variable x (o δ, o ε). Este valor puede escribirse entre paréntesis al final de la fórmula general; alternativamente, también puede introducirse el valor de la variable en la propia fórmula. Esta notación puede usarse tanto para disoluciones sólidas sustitucionales como intersticiales (Nota 6e).

*Ejemplos:*

10. Fe<sub>3x</sub>Li<sub>4-x</sub>Ti<sub>2(1-x)</sub>O<sub>6</sub> (x = 0,35), o Fe<sub>1,05</sub>Li<sub>3,65</sub>Ti<sub>1,30</sub>O<sub>6</sub>
11. LaNi<sub>5</sub>H<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 6,7)
12. Al<sub>4</sub>Th<sub>8</sub>H<sub>15,4</sub>
13. Ni<sub>1-δ</sub>O

## I-6.4 NOTACIÓN DE LOS DEFECTOS PUNTUALES (KRÖGER-VINK)

### I-6.4.1 Generalidades

Además de la composición química, puede darse información sobre los defectos puntuales, grado de ocupación y simetría de las posiciones, usando símbolos adicionales. Estos símbolos pueden servir también para escribir equilibrios cuasi-químicos entre defectos puntuales (Nota 6e).

Nota 6e. Ver además F.A. Kröger y H.J. Vink, *Solid State Phys.*, 3, 307 (1956).

### I-6.4.2 Indicación de la ocupación de las posiciones

Los símbolos principales en una fórmula indican las especies presentes en una posición determinada, definida con respecto al espacio vacío. Dichos símbolos son generalmente los de los elementos. Si una posición está vacante, se indica con el símbolo  $V$ , en bastarda (Nota 6f). En una estructura de composición ideal, la posición y su ocupación se representan con subíndices rectos. El primer subíndice indica el tipo de posición y el segundo, separado del primero por una coma, indica el número de átomos en esa posición. Así, un átomo A en una posición ocupada normalmente por A en la estructura ideal, se indica por  $A_A$ ; un átomo A en una posición ocupada normalmente por B se indica con  $A_B$  y  $M_{M, 1-x}N_{M, x}M_{N, x}N_{N, 1-x}$  representa una aleación desordenada, de composición ideal  $M_M N_N$ , con todos los átomos de M en un tipo de posición cristalográfica y todos los átomos de N en un segundo tipo de posición cristalográfica. Una descripción alternativa es  $(M_{1-x}N_x)_M (M_x N_{1-x})_N$ . Una especie que ocupa una posición intersticial (es decir, una no ocupada en la estructura ideal) se indica con el subíndice “i”.

*Ejemplos:*

1.  $Mg_{Mg, 2-x}Sn_{Mg, x}Mg_{Sn, x}Sn_{Sn, 1-x}$  señala que en el  $Mg_2Sn$  algunos átomos de Mg se hallan en posiciones del Sn y viceversa.
2.  $(Bi_{2-x}Te_x)_{Bi} (Bi_xTe_{3-x})_{Te}$
3.  $Al_{Al, 1}Pd_{Al, x}Pd_{Pd, 1-x}V_{Pd, 2x}$  muestra que en el AlPd todos los Al están en posiciones del Al,  $x$  átomos de Pd están en posiciones del Al,  $(1-x)$  posiciones del Pd están ocupadas por Pd y que  $2x$  posiciones del Pd están vacantes.
4.  $Ca_{Ca, 1}F_{F, 2-x}V_{F, x}F_{i, x}$  simboliza que en el  $CaF_2$  hay  $x$  posiciones de F vacantes, mientras que  $x$  iones F están situados en posiciones intersticiales.
5.  $(Ca_{0,15}Zr_{0,85})_{Zr}(O_{1,85}V_{0,15})_O$ , o bien,  $Ca_{Zr, 0,15}Zr_{Zr, 0,85}O_{O, 1,85}V_{O, 0,15}$ , indica que en el  $ZrO_2$  hay 0,85 posiciones de Zr que están ocupadas por Zr, que 0,15 de las posiciones del Zr están ocupadas por Ca y que, de las 2 posiciones de O, hay 1,85 ocupadas por iones oxígeno, quedando otras 0,15 vacantes.
6.  $C_{C, 0,8}V_{C, 0,2}V_{V, 1}$  muestra que 0,2 posiciones de C están vacantes en un carburo de vanadio.

Los símbolos de los defectos pueden usarse para escribir reacciones cuasi-químicas.

*Ejemplos:*

7.  $Na_{Na} \rightarrow V_{Na} + Na(g)$  indica la evaporación de un átomo de Na, dejando una vacante de sodio en la red.
8.  $1/2Cl_2(g) + V_{Cl} \rightarrow Cl_{Cl}$  indica la incorporación de un átomo de Cl en una vacante de cloro en la red.

### I-6.4.3 Indicación de las posiciones cristalográficas

Las posiciones cristalográficas pueden diferenciarse con subíndices, por ejemplo, tet, oct y dod, para indicar posiciones de coordinación tetraédrica, octaédrica y dodecaédrica, respec-

Nota 6f. En ciertos contextos, se usan otros símbolos para las vacantes, como el cuadrado  $\square$ , pero es preferible el uso de  $V$ . El elemento vanadio se escribe con  $V$  recta. No obstante, si se desea evitar confusiones, puede usarse  $V_a$  para el elemento (ver la Sección I-3.3.3) o el cuadrado ( $\square$ ) para la vacante.

tivamente. No se recomienda el uso de subíndices tales como a, b, etc., que no son auto-explicativos. En algunos casos, tales como óxidos y sulfuros, puede reducirse el número de subíndices definiendo símbolos específicos para indicar la simetría de la posición, p. ej., ( ) para posiciones tetraédricas, [ ] para octaédricas y { } para las dodecaédricas. Para evitar confusiones, dichos signos de inclusión deben restringirse a los casos en que no se utilicen para expresar multiplicación. El significado de tales símbolos debe quedar claramente establecido en el texto.

*Ejemplos:*

1.  $Mg_{tet}Al_{oct,2}O_4$  o bien  $(Mg)[Al_2]O_4$  indica una espinela normal.
2.  $Fe_{tet}Fe_{oct}Ni_{oct}O_4$  o bien  $(Fe)[FeNi]O_4$  indica  $NiFe_2O_4$  tipo *espinela inversa* (Nota 6d)

### I-6.4.4 Indicación de las cargas

Las cargas se indican con un superíndice, a la derecha. Para expresar las cargas formales, se sigue la convención habitual: la unidad de carga positiva se indica con el superíndice +,  $n$  unidades de carga positiva con  $n+$ , la unidad de carga negativa con  $-$  y  $n$  unidades de carga negativa con el superíndice  $n-$ . Así,  $A^{n+}$  indica  $n$  unidades de carga positiva formal sobre el átomo de símbolo A (Sección I-3.4.1). En la química de defectos, las cargas se definen preferiblemente con respecto al cristal ideal no perturbado. En ese caso, se llaman *cargas efectivas*. Una unidad de carga efectiva positiva se indica con un punto superíndice (·) (que no debe confundirse con el punto radical descrito en la Sección I-4.4.3), y una unidad de carga efectiva negativa con una prima (′),  $n$  unidades de carga efectiva se indican como superíndice ( $n'$  o  $n''$ ). Se permite también el uso de doble punto (··) o doble prima (′′) para el caso de dos cargas efectivas. Así  $A^{2'}$  o  $A''$  indican que un átomo de símbolo A tiene dos unidades de carga efectiva positiva. Las posiciones que no tienen carga efectiva respecto de la red no perturbada pueden indicarse explícitamente con una cruz como superíndice (×).

*Ejemplos:*

1.  $Li_{Li,1-x}Mg_{Li,x}V'_{Li,x}Cl_{Cl}$  y  $Li_{Li,1-2x}Mg_{Li,x}V'_{Li,x}Cl_{Cl}$  son expresiones equivalentes para una disolución sólida sustitucional de  $MgCl_2$  en  $LiCl$ .
2.  $Y_{Y,1-2x}Zr'_{Y,2x}O''_{i,x}O_3$  e  $Y_{Y,1-2x}Zr'_{Y,2x}O''_{i,x}O_3^{\times}$  son expresiones equivalentes para una solución sólida intersticial de  $ZrO_2$  en  $Y_2O_3$ .
3.  $Ag_{Ag,1-x}V'_{Ag,x}Ag'_{i,x}Cl_{Cl}$  indica que una fracción  $x$  de iones  $Ag^+$  ha sido desplazada de las posiciones de Ag a posiciones intersticiales, dejando vacantes esas posiciones de Ag.

Puede ser preferible el simbolismo de las cargas formales en el caso de que el cristal no perturbado contenga un elemento en más de un estado de oxidación.

*Ejemplos:*

4.  $La^{2+}_{La,1-3x}La^{3+}_{La,2+2x}V_{La,x}S_4^{2-}$  ( $0 < x < 1/3$ ).
5.  $Cu^+_{Cu,2-x}Fe^{3+}_{Cu,x}Tl^+_{Tl}Se^{2-}_{Se,1+2x}Se^-_{Se,1-2x}$  ( $0 < x < 1/2$ ) indica que el  $Fe^{3+}$  reemplaza parcialmente al  $Cu^+$  en  $Cu^+Tl^+Se^{2-}Se^-$ .

Los electrones libres se indican con  $e'$  y los huecos libres con  $h'$ . Como los cristales son cuerpos macroscópicamente neutros, la suma de las cargas formales y efectivas debe ser cero.

**Tabla I-6.1** Ejemplos<sup>a</sup> de notación de defectos en  $M^{2+}(X^-)_2$  que contiene un ion extraño Q

ion $M^{2+}$ intersticial	$M_i^{''}$	vacante del átomo M	$V_M^{\times}$
ion $X^-$ intersticial	$X_i^-$	vacante del átomo X	$V_X^{\times}$
vacante del ion $M^{2+}$	$V_M^{\prime}$	ion $M^{2+}$ normal	$M_M^{\times}$
vacante del ion $X^-$	$V_X^-$	ion $X^-$ normal	$X_X^{\times}$
átomo M intersticial	$M_i^{\times}$	ion $Q^{3+}$ en posición de $M^{2+}$	$Q_M$
átomo X intersticial	$X_i^{\times}$	ion $Q^{2+}$ en posición de $M^{2+}$	$Q_M^{\times}$
ion $M^+$ intersticial	$M_i^+$	ion $Q^+$ en posición de $M^{2+}$	$Q_M$
ion $X^-$ intersticial	$X_i^-$	electrón libre	$e'$
vacante del ion $M^+$	$V_M^+$	hueco libre	$h'$

\* Considérese un compuesto iónico  $M^{2+}(X^-)_2$ . La carga formal de M es 2+ y la de X es -. Si se quita un átomo de X, queda una carga negativa en la posición vacante de X. La vacante es neutra con respecto a la red ideal  $MX_2$  y se indica entonces como  $V_X^-$  o  $V_X^{\times}$ . Si se quita también el electrón de esa posición, la vacante resultante es positiva, o sea,  $V_X^+$ . Análogamente, al quitar un átomo de M deja una  $V_M^+$ , si se quita un ion  $M^+$  deja una  $V_M^{\prime}$ , la eliminación de un ion  $M^{2+}$  deja una  $V_M^{\prime\prime}$ . Si se sustituye una impureza de carga formal tres positiva,  $Q^{3+}$ , en una posición  $M^{2+}$ , su carga efectiva positiva es una unidad positiva, que se indica por  $Q_M$ .

### I-6.4.5 Clústeres (cúmulos) de defectos y uso de ecuaciones cuasi-químicas

En un sólido se pueden presentar defectos en parejas o en clústeres (cúmulos) más complicados. Tales conjuntos de defectos se indican entre paréntesis. La carga efectiva del clúster se indica con un superíndice a la derecha.

*Ejemplos:*

1.  $(Ca_K V_K^{\prime})^{\times}$  indica un par neutro de defectos en una solución sólida de  $CaCl_2$  y  $KCl$ .
2.  $(V_{Pb}^{\prime\prime} V_{Cl}^{\prime})'$  o bien  $(V_{Pb} V_{Cl})'$  indica un par de vacantes con carga en el  $PbCl_2$ .

Pueden escribirse reacciones cuasi-químicas para la formación de estos clústeres de defectos.

*Ejemplos:*

3.  $Cr_{Mg} + V_{Mg}^{\prime\prime} \rightarrow (Cr_{Mg} V_{Mg}^{\prime})'$  describe la reacción de asociación de una impureza de  $Cr^{3+}$  con vacantes de Mg en el  $MgO$ .
4.  $2Cr_{Mg} + V_{Mg}^{\prime\prime} \rightarrow (Cr_{Mg} V_{Mg}^{\prime} Cr_{Mg})^{\times}$  da otra posible reacción de asociación en el sistema anterior.
5.  $Gd_{Ca} + F_i^{\prime} \rightarrow (Gd_{Ca} F_i^{\prime})^{\times}$  describe la formación de un dipolo entre una impureza de  $Gd^{3+}$  y flúor intersticial en el  $CaF_2$ .

## I-6.5 NOMENCLATURA DE LAS FASES

### I-6.5.1 Introducción

Se recomienda el uso de la notación de Pearson (véase la Sección I-3.7.3) para designar las estructuras de metales y soluciones sólidas en sistemas binarios y más complejos. No se ha aprobado el uso de letras griegas, porque no conllevan la información necesaria, ni tampoco la clasificación del *Strukturbericht*, porque no es auto-explicativa.

## I-6.5.2 Notación recomendada

El símbolo de Pearson consta de tres partes: primero, una letra minúscula en bastarda (*a*, *m*, *o*, *t*, *h*, *c*) que indica el sistema cristalino; segundo, una letra mayúscula en cursiva (*P*, *S*, *F*, *I*, *R*) que designa el tipo o modo de red y, finalmente, un número que indica el número de átomos en la celda unidad convencional (Nota 6g). El sistema está resumido en la Tabla I-3.1.

*Ejemplos:*

1. Cu, símbolo (*cF4*), indica cobre de simetría cúbica, de red centrada en las caras y que contiene 4 átomos por celda unidad.
2. NaCl, símbolo (*cF8*), indica una red cúbica centrada en las caras con 8 átomos por celda unidad.
3. CuS(*hP12*), indica una red hexagonal primitiva con 12 átomos por celda unidad.

En caso necesario, el símbolo de Pearson puede ir seguido del grupo espacial y de la fórmula del tipo estructural.

*Ejemplo:*

4.  $\text{Ag}_{1,5}\text{CaMg}_{0,5}$  (*hP12*, *P6<sub>3</sub>/mmc*) (tipo *MgZn<sub>2</sub>*).

## I-6.6 FASES NO ESTEQUIOMÉTRICAS

### I-6.6.1 Introducción

Hay varios problemas de terminología especiales en las fases no estequiométricas, que han surgido de la mayor precisión con que se han determinado las estructuras de estos materiales. Así, actualmente se encuentran referencias a series homólogas, estructuras inconmensurables y semi-conmensurables, estructuras de Vernier, fases de cizalladura cristalográfica, defectos de Wadsley, fases químicamente macladas, fases infinitamente adaptables y estructuras moduladas. Muchas de las fases que entran en estas clases no tienen intervalos de composición observables aunque poseen estructuras y fórmulas complejas, siendo un ejemplo  $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ . A pesar de sus fórmulas complejas, estas fases son esencialmente estequiométricas y el que aparezca una fórmula compleja no debe tomarse como indicación de que se trate de un compuesto no estequiométrico (consultese la Sección I-6.1.2).

### I-6.6.2 Estructuras moduladas

Las estructuras moduladas poseen dos o más periodicidades en la misma dirección del espacio. Si la razón de estas periodicidades es un número racional, las estructuras se llaman *conmensurables*, y si dicha razón es irracional las estructuras se llaman *inconmensurables*. Las estructuras moduladas conmensurablemente existen en muchos compuestos estequiométricos y no estequiométricos; pueden considerarse como superestructuras y describirse con las reglas usuales. Se sabe que aparecen estructuras moduladas inconmensurablemente en diversos compuestos estequiométricos (y en algunos elementos), generalmente en un intervalo limitado de temperaturas; algunos ejemplos son: U,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{NbSe}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ .

Nota 6g. Siguiendo las recomendaciones de la Unión Internacional de Cristalografía (IUCr) la letra *C*, que anteriormente se usaba en los símbolos de los tipos de redes de Bravais monoclinica y ortorrómbica, ha sido reemplazada por la letra *S* (del inglés, *side-face-centred*). Ver *Acta Cryst.*, **A41**, 278 (1985). (N. de T. Actualmente se vuelve a usar a la denominación tradicional).



Muchas estructuras moduladas pueden considerarse como constituidas por dos o más subestructuras. La subestructura con menor periodicidad suele representar una *estructura básica* simple, mientras que las otras periodicidades producen modulaciones en la estructura básica. La estructura básica permanece a menudo inalterada dentro de un cierto intervalo de composición, mientras que las otras subestructuras asumen el cambio en la estequiometría. Si este cambio ocurre continuamente, resulta una fase no estequiométrica con una estructura inconmensurable. Si el cambio ocurre de forma discontinua, puede resultar una serie de *compuestos homólogos* (esencialmente estequiométricos) con estructuras conmensurables (superestructuras de la estructura básica), o, en el caso intermedio, una serie de compuestos con estructuras *semiconmensurables* o de *Vernier*.

*Ejemplos:*

1.  $Mn_nSi_{2n-m}$ . La estructura es del tipo  $TiSi_2$  que tiene dos subestructuras atómicas; el ordenamiento del Mn es idéntico al del Ti en el  $TiSi_2$  y el de los  $Si_2$  es idéntico al que tienen en  $TiSi_2$ . La eliminación de Si lleva a la composición  $Mn_nSi_{2n-m}$  donde el ordenamiento del Mn se mantiene sin cambios. Los átomos de Si se ordenan en filas y, a medida que disminuye el contenido de Si, los átomos de Si en las filas se separan. En este caso, habrá una relación de Vernier entre las filas de átomos de Si y las posiciones estáticas del Mn, la cual cambiará a medida que la composición varíe, originando estructuras inconmensurables .
2.  $YF_{2+x}O$ . La estructura es del tipo *fluorita* con capas extra de átomos insertadas en la estructura precursora  $YX_2$ . Cuando estas capas están ordenadas, resulta una serie homóloga de fases. Si están desordenadas, tendremos una fase inconmensurable, no estequiométrica, mientras que un ordenamiento parcial dará un efecto Vernier o semiconmensurable. Otras estructuras en capas pueden tratarse de la misma forma.

Las *estructuras desajustadas* consisten en dos o más unidades diferentes, a menudo mutuamente inconmensurables, que se mantienen unidas por fuerzas electrostáticas o de otro tipo; no puede definirse ninguna estructura básica. La composición de las fases con estructuras desajustadas se determina por medio de la relación de periodicidades de sus unidades estructurales y por la electroneutralidad.

*Ejemplos:*

3.  $Sr_{1-p}Cr_2S_{4-p}$  con  $p = 0,29$ , donde cadenas de composiciones  $Sr_3CrS_3$  y  $Sr_{3-x}S$  se encuentran en túneles de un armazón cuya composición es  $Cr_{21}S_{36}$ ; las tres unidades son mutuamente inconmensurables.
4.  $LaCrS_3$ , que está construida a partir de capas inconmensurables de  $(LaS)^+$  y  $(CrS_2)^-$ .

### I-6.6.3 Estructuras con cizalladura cristalográfica

Los planos de cizalladura cristalográfica (planos *CS*, del inglés *crystallographic shear*) son defectos planos que separan dos partes del cristal que están desplazadas una con respecto a la otra. El vector que describe el desplazamiento se llama vector de cizalladura cristalográfica (vector *CS*). Cada plano *CS* origina que la composición del cristal cambie en un pequeño incremento, porque la secuencia de los planos cristalinos que produce la matriz del cristal cambia en el plano *CS*. (De aquí se deduce que el vector *CS* debe formar cierto ángulo con el plano *CS*; si fuera paralelo al plano, la sucesión de los planos cristalinos no se alteraría y no habría cambio alguno en la composición. Una frontera plana en la que el vector de desplazamiento es paralelo al plano se denomina más apropiadamente una *frontera de antifase*).

Puesto que cada plano *CS* cambia ligeramente la composición del cristal, la composición real de un cristal que tenga cierta población de planos *CS* dependerá del número y orientación de tales

planos. Si los planos *CS* están desordenados, los cristales serán no estequiométricos y la variación estequiométrica se deberá al “defecto” de los planos *CS*. Si los planos *CS* están ordenados paralelamente, resulta una fase estequiométrica de composición compleja. En este caso, un cambio en la separación de los planos *CS* en el ordenamiento paralelo producirá una nueva fase, con una nueva composición. La serie de fases producidas por los cambios de espaciado entre planos *CS*, se llama una serie *homóloga*. La fórmula de la serie dependerá del tipo de plano *CS* en el ordenamiento y de la separación entre planos *CS*. Un cambio en el plano *CS* puede cambiar la fórmula de la serie homóloga.

*Ejemplos:*

1.  $Ti_nO_{2n-1}$ . La estructura precursora es el  $TiO_2$  (tipo *rutilo*). Los planos *CS* son los planos (121). Pueden existir distribuciones ordenadas de planos *CS* que producen una serie homóloga de óxidos con fórmulas  $Ti_4O_7$ ,  $Ti_5O_9$ ,  $Ti_6O_{11}$ ,  $Ti_7O_{13}$ ,  $Ti_8O_{15}$ ,  $Ti_9O_{17}$ . La fórmula de la serie es  $Ti_nO_{2n-1}$ , con valores de  $n$  entre 4 y 9.
2.  $(Mo,W)_nO_{3n-1}$ . La estructura precursora es el  $WO_3$ . Los planos *CS* son los planos (102). Pueden formarse distribuciones de planos *CS* ordenados, que producen óxidos de fórmulas  $Mo_8O_{23}$ ,  $Mo_9O_{26}$ ,  $(Mo,W)_{10}O_{29}$ ,  $(Mo,W)_{11}O_{32}$ ,  $(Mo,W)_{12}O_{35}$ ,  $(Mo,W)_{13}O_{38}$  y  $(Mo,W)_{14}O_{41}$ . La fórmula de la serie es  $(Mo,W)_nO_{3n-1}$ , con valores de  $n$  entre 8 y 14.
3.  $W_nO_{3n-2}$ . La estructura precursora es el  $WO_3$ . Los planos *CS* son los planos (103). Se pueden formar ordenamientos de planos *CS* que producen óxidos de fórmula  $W_nO_{3n-2}$ , con valores de  $n$  aproximadamente entre 16 y 25.

#### I-6.6.4 Celda unidad maclada o maclado químico (*twinning*)

Este es un componente que origina una estructura en la que dos partes constituyentes de la estructura son imágenes especulares (están macladas) con respecto a la interfase. El plano de macla cambia la composición del cristal anfitrión en una cantidad definida (que puede ser cero). Distribuciones de planos de macla ordenados y de bajo espaciado producen una serie homóloga de fases. Si estos planos están desordenados, se producen fases no estequiométricas en las que los planos especulares actúan como defectos. Hay un estrecho paralelismo entre el maclado químico y la cizalladura cristalográfica.

*Ejemplo:*

1.  $(Bi,Pb)_nS_{n-4}$ . La estructura precursora es el  $PbS$ , de estructura *cF8* (tipo *NaCl*). Los planos especulares son los (311) con respecto a la celda unidad del  $PbS$ . Se conocen dos miembros de la serie homóloga,  $Bi_8Pb_{24}S_{36}$  y  $Bi_8Pb_{12}S_{24}$ , pero se han encontrado otros miembros en el sistema cuaternario  $Ag-Bi-Pb-S$ . La diferencia entre los compuestos reside en la separación de los planos especulares y cada estructura se genera mediante láminas de  $PbS$ , de espesor variable; estando macladas las láminas alternadas a lo largo de planos (311) con respecto a la estructura precursora.

#### I-6.6.5 Estructuras infinitamente adaptables.

En algunos sistemas resulta que cualesquiera composiciones preparadas dan una estructura cristalina totalmente ordenada, dentro de ciertos intervalos de temperatura y composición. A medida que cambia la composición, la estructura va cambiando para atender a esta exigencia. Se

recomienda aplicar el término *estructuras infinitamente adaptables* para este grupo de sustancias (Nota 6h).

*Ejemplos:*

1. Los compuestos en el sistema  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ , en el intervalo de composición  $(\text{Cr,Ti})\text{O}_{2,93}$  y  $(\text{Cr,Ti})\text{O}_{2,90}$ .
2. Los compuestos en el sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--WO}_3$  con estructura en bloques, entre las composiciones límites  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $8\text{WO}_3 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Nb}_{18}\text{W}_8\text{O}_{69}$ ).

### I-6.6.6 Compuestos de intercalación

Hay cierto número de materiales en que una matriz anfitriona contiene especies insertadas (invitadas o huéspedes) dentro de ella. El proceso se llama intercalación y el producto se denomina un *compuesto de intercalación*. El nombre "intercalado" se refiere en general a las especies hospedadas. Ejemplos comunes de materiales intercalados se hallan en los silicatos del grupo de las arcillas, dicalcogenuros laminares y el grafito. Los materiales intercalados pueden designarse por medio de fórmulas químicas convencionales, como  $\text{Li}_x\text{TaS}_2$  ( $0 < x < 1$ ) o mediante la indicación de anfitrión y huésped, como  $\text{TaS}_2:\text{xLi}$  ( $0 < x < 1$ ). Si la estequiometría es definida puede usarse la formulación ordinaria como, p. ej.,  $\text{TaS}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_{4/3}$ ,  $\text{TiSe}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{1/2}$  y  $\text{KC}_8$  (Nota 6i).

Para los dicalcogenuros de metales de transición, es necesario a veces distinguir entre la inserción de un elemento invitado entre las láminas y la sustitución de un átomo metálico por otro en la estructura anfitriona. La primera puede representarse por  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  y la última por  $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$ .

## I-6.7 POLIMORFISMO

### I-6.7.1 Introducción

Determinados elementos y compuestos químicos cambian su estructura cristalina con las condiciones exteriores, como presión y temperatura. Estas distintas estructuras se llaman variedades *polimórficas* de los compuestos y en el pasado se designaban usando notaciones diversas, incluyendo letras griegas y números romanos. Como no ha surgido de ellas ninguna nomenclatura consistente, se desaconsejan estas designaciones vulgares. Siempre que sea posible, debe usarse un sistema racional basado en la estructura cristalina (consúltense las Secciones I-3.7.3 y I-4.2.4).

Los *politipos* pueden considerarse como una forma especial de polimorfismo y no se tratan aquí.

### I-6.7.2 Uso de los sistemas cristalinos

Los *polimorfos* se indican agregando después del nombre o la fórmula un símbolo en cursiva, que indica el sistema cristalino. Los símbolos a usar son los indicados en la Tabla I-3.1. Por ejemplo, sulfuro de zinc (*c*) o  $\text{ZnS}(c)$  corresponden a la estructura de la blenda de zinc o esfalerita, y  $\text{ZnS}(h)$  a la estructura de la wurtzita. Redes ligeramente distorsionadas pueden indicarse usando el signo  $\sim$  (*circa*). Así una red cúbica ligeramente distorsionada se indicaría como  $(\sim c)$ .

Nota 6h. Ver J.S. Anderson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1107 (1973).

Nota 6i. En este caso particular se permite el uso de subíndices fraccionarios.

A fin de dar mayor información, las estructuras simples bien conocidas deben designarse dando entre paréntesis el tipo de compuesto, siempre que sea posible. Por ejemplo, AuCd por encima de 343 K se indicaría como AuCd (tipo *CsCl*) mejor que AuCd(c).

Las propiedades que dependen fuertemente de las simetrías puntual y reticular pueden requerir la adición del grupo espacial a la abreviatura del sistema cristalino.

## I-6.8 SISTEMAS AMORFOS Y VIDRIOS

El término *amorfo* incluye subclases tales como *vidrio*, *vítreo*, *no cristalino* y *líquido sobre-enfriado*. El requisito esencial es la ausencia de orden traslacional de largo alcance. La vía más clara para indicar la naturaleza amorfa es usar la abreviatura (am) después de la fórmula química, p. ej., SiO<sub>2</sub>(am) para la sílice amorfa. El término *vítreo* implica ordenamiento de corto alcance (generalmente afecta sólo a los vecinos más próximos), cuya conectividad es también de corto alcance (las unidades ordenadas a corta distancia están conectadas en forma desordenada a otras unidades similares) y densidad relativamente alta, comparable a la de una estructura ordenada. Al calentarlos a temperaturas determinadas, los vidrios exhiben una transición de segundo orden, "la transición vítrea". Un material vítreo puede indicarse con la abreviatura (vit), p. ej., SiO<sub>2</sub>(vit) para el vidrio de sílice (véase la Nota 6j).

No se ha desarrollado hasta el momento un sistema aceptado para expresar en una fórmula el dopado de material amorfo con otro elemento como "impureza". Para ser coherentes con las secciones previas, puede usarse un simbolismo como Si(am)H<sub>x</sub> para designar el silicio amorfo dopado con hidrógeno. Cuando se conoce la cantidad de la "impureza" agregada, puede especificarse en la fórmula, como p. ej., Si(am)H<sub>0,005</sub>.

## I-6.9 OBSERVACIONES FINALES

La nomenclatura del presente Capítulo se ha adaptado al uso internacional en la química del estado sólido. En casos como el de los polimorfos, la nomenclatura está todavía en discusión en la comunidad científica y no puede hacerse una recomendación firme. Para temas complicados, como los compuestos de intercalación de grafito y los politipos, queda por establecer una nomenclatura detallada.

Nota 6j. Estas abreviaturas forman parte de la notación más extensa para los estados, dada en *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1239 (1982).