

Estudios espectroscópicos de silicatos

Contribución a la determinación espectroscópica de aniones silicatos en silicatos de calcio hidratados

WOLFGANG KRÖNERT y MICHAEL SIEGERT

Tonindustrie Zeitung, 98 (1974), n.º 8

Resumen por el Dr. TOMAS VAZQUEZ

IETcc

Los Profesores Krönert y Siegert realizan un estudio de silicatos por espectroscopía infrarroja, comenzando por el concepto de pérdida de simetría en los sólidos, a causa de la cual en el espectro IR correspondiente, aparecen bandas de absorción, que en la estructura regular serían prohibidas; y degeneradas se desdoblan.

Efectúan el trabajo sobre silicatos cálcicos hidratados, tanto naturales, como sintetizados en el Laboratorio.

ORTOSILICATOS

Los ortosilicatos (estructuras aisladas) tienen los átomos de Si coordinados tetraédricamente con oxígenos. No obstante, a causa de defectos cristalinos, la mayoría de las veces los cuatro átomos de oxígeno no son equivalentes, produciéndose una variación en la simetría T. Debido a esto, puede ocurrir el desdoblamiento de las vibraciones degeneradas y la aparición de las prohibidas. La intensidad de la absorción de este tipo de bandas suele ser pequeña.

En la figura 1 se dan las frecuencias de absorción de las bandas IR en minerales de tipo granate.

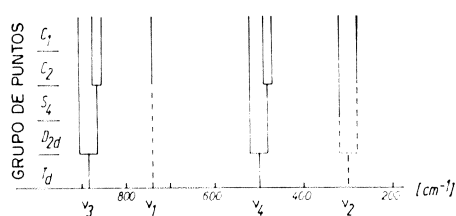


Fig. 1.—Influencia de la asimetría en las frecuencias en que aparecen las bandas de los silicatos. Las líneas continuas corresponden y caracterizan a las frecuencias activas en IR.

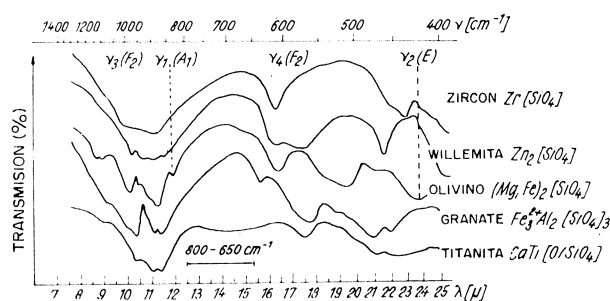


Fig. 2.—Espectros IR de algunos nesosilicatos.

La figura 2 representa los espectros IR de algunos silicatos. Se observan alteraciones fuertes entre 800 y 1.000 cm^{-1} que son debidas al modo de vibración ν_3 (F_2). Hay bandas débiles de asignación difícil; posiblemente se traten de bandas de combinación.

Las bandas de absorción en frecuencias elevadas se desplazan a menor número de ondas, a medida que los cationes correspondientes tienen mayor valencia. Este hecho lo observaron en los minerales de la serie olivino y en los hidrogranates.

En los ortosilicatos, la zona comprendida entre 650 y 800 cm^{-1} es "transparente" al infrarrojo. Las estructuras aisladas pueden identificarse, hasta cierto punto, por esta característica. En el caso de existir cationes de mayor valencia en coordinación tetraédrica, sus variaciones en la estructura dan bandas de intensidad media.

Como se ve, las vibraciones de valencia del tetraedro SiO_4 pueden ser asignadas fácilmente; no ocurre lo mismo en las de deformación.

El método de las sustituciones isomórficas de Tarte, lo emplean con éxito en la asignación de las frecuencias de los espectros de cristales mixtos de olivino. En otros casos no, al ser limitado este procedimiento.

TABLA 1
Frecuencias (en cm^{-1}) y constantes de fuerza, f , f' , d (en $\text{mdin}/\text{\AA}$) de ortosilicatos.

MOLECULA [SiO_4] ⁿ en	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$	$\nu(\text{MeO})$	f	f'	d
$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	818	339	952 901 855	565 520 496	—	4,75	0,51	0,76
OLIVINO	841	420	990 888	607 550 510	420 357	4,99	0,56	0,89
ZIRCON	(770)	350	996 896	455 440	614 390			
WILLEMITA	872	(298)	976 932 905	465 396 380	610 577			
ALMANDINA	(795)	(372)	978 896 873	564 474 457	638 383			

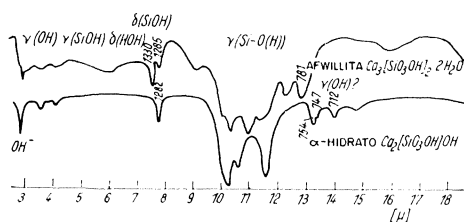


Fig. 3.—Espectros IR de fases CSH con tetraedros SiO_4 aislados y con fuertes enlaces de H.

(Muestras: Afwillita de Crestmore (U.S.A.); hidrato sintetizado. Registro espectroscópico con la técnica de KBr.

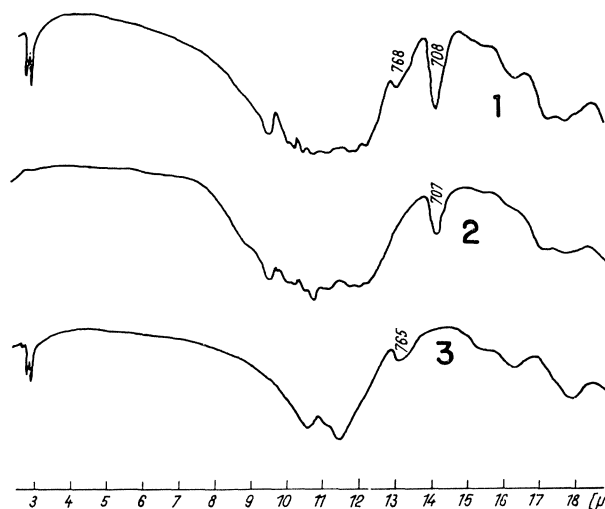


Fig. 4.—Espectros IR de $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, Kilchoanita y Calciochondrodita.

1. $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ hidratado a 300°C, 90 kp/cm^2 , 7 días.
2. Kilchoanita $\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)$ con $\text{Ca}/\text{Si} = 1,6$ (calcinada a 1.450-1.500°C y posteriormente templada al aire); hidratación a 180°C, 10 kp/cm^2 durante 7 días.
3. Calciochondrodita $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ de $\text{Ca}/\text{Si} = 2,5$ (calcinada a 1.450-1.500°C y posteriormente templada al aire); hidratación a 250°C, 40 kp/cm^2 durante 7 días. Contiene impurezas de $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$.

En la tabla 1 se dan las frecuencias y las constantes de fuerza de algunos ortosilicatos.

Las estructuras cristalinas de la Afwillita [$\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] y del α -bisilicato cálcico hidratado $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3\text{OH})(\text{OH})$, ya fueron estudiadas por difracción de rayos X. Pertenecen al grupo de los ortosilicatos y se caracterizan por tener fuertes puentes de hidrógeno a causa de la corta longitud de los enlaces $\text{O}\dots\text{O}$ del sistema $(\text{O}_3\text{SiOH}\dots\text{O})$.

Las investigaciones realizadas por Petch sobre la afwillita y por Ryskin en el α -hidrato referentes a las vibraciones de valencia de los grupos OH, suponen una demostración directa de la existencia de puentes de hidrógeno, ya que aparecen una serie de bandas de absorción del grupo Si-OH, entre 1.500 y 3.000 cm^{-1} . Es de interés en ese trabajo, la variación que aparece en la zona de vibraciones de valencia Si-O del espectro, cuando se sustituye el anión SiO_4^{4-} por el $(\text{SiO}_3\text{OH})^{3-}$.

En los espectros IR del α -hidrato y de la Afwillita se observan bandas en 750 y 781 cm^{-1} , respectivamente. En el α -hidrato, aparece además una banda en 712 cm^{-1} que se desplaza con la deuteración de la muestra, hasta 528 cm^{-1} , lo que indica vibración de deformación fuera del plano, Si-OH.

La Calciochondrodita $[\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2]$ y la Chondrodita $[\text{Mg}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2]$ pertenecen a los nesosilicatos. Sus espectros IR indican una estructura similar a la de la serie de los olivinos. El γ - Ca_2SiO_4 hidratado, al que se hizo referencia más arriba, se trata de una mezcla de Chondrodita y de $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Este último compuesto que hasta ahora no ha sido representado de una forma satisfactoria, es una mezcla polimórfica de Kilchoanita y de γ - Ca_2SiO_4 .

SOROSILICATOS

En el caso de introducirse dos tetraedros SiO_4 en un grupo piro-silicato $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, se produce un puente Si-O-Si, como nueva característica de la estructura. Esta unión Si-O-Si no ha de ser lineal en condiciones energéticas normales, por la fuerte unión covalente Si-O.

En la figura 5 se dan los cambios que experimenta el espectro del silicato, por las variaciones de la simetría T_d , hacia D_{3d} , C_{2v} y C_2 . El ion disilicato está considerado como $\text{O}_3\text{Si-O-SiO}_3$. Las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones del tipo Si-O-Si pueden identificarse independientemente de las del grupo SiO_3 . De esta manera se estudiaron los espectros IR de los grupos $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ y $(\text{S}_2\text{O}_7)^{2-}$, por Stammreich y Simon y Wagner, respectivamente.

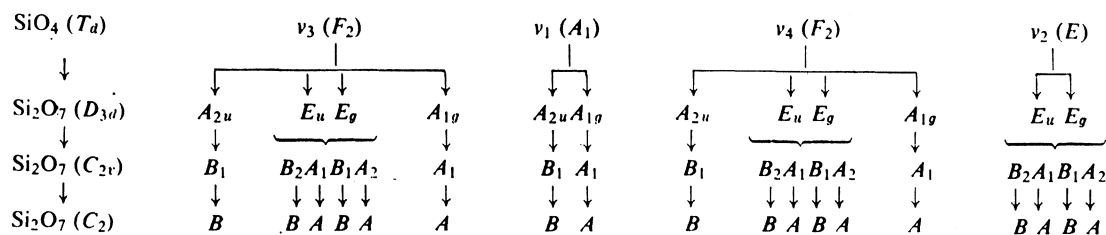


Fig. 5.—Tipos de vibraciones del grupo $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ para diferentes simetrías, según Lazarev.

En las figuras 6 y 7 se dan los espectros de absorción de algunos silicatos que poseen el anión $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Se observa en ellos, que el grupo "piro" puede ser identificado en los ortosilicatos, por las bandas de intensidad media que aparecen entre 650 y 730 cm^{-1} , zona en la que no aparece ningún tipo de bandas. Una excepción la dan los disilicatos, como la Thortveitita, que da bandas de absorción en la región citada, al poseer un ángulo Si-O-Si de 180°, muy poco frecuente.

La vibración antisimétrica (B_1) aparece a frecuencias elevadas en la región de las vibraciones de valencia del SiO_3 , entre 850 y 1.100 cm^{-1} , y por ello es de difícil identificación.

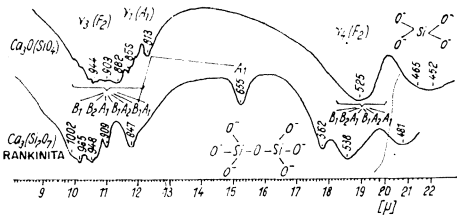


Fig. 6.—Paso del ortosilicato (grupo de puntos T_d) al piroxilicato (C_{2v}) (Muestras: C_3S , C_3S_2 , sintetizados sólidos).

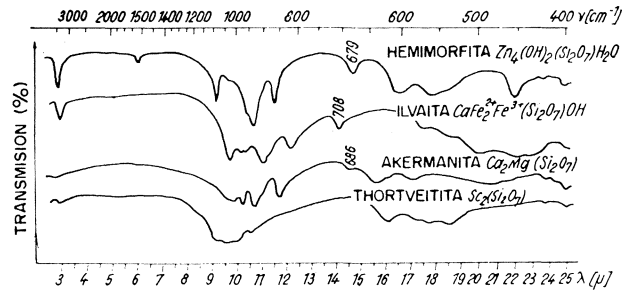


Fig. 7.—Espectros IR de algunos sorosilicatos (se indica la banda característica por el número de ondas correspondientes).

Para las asignaciones que se hacen a continuación, se utiliza la regla general, según la cual las vibraciones asimétricas se encuentran, por lo general, como las simétricas correspondientes, a frecuencias elevadas, con absorción fuerte.

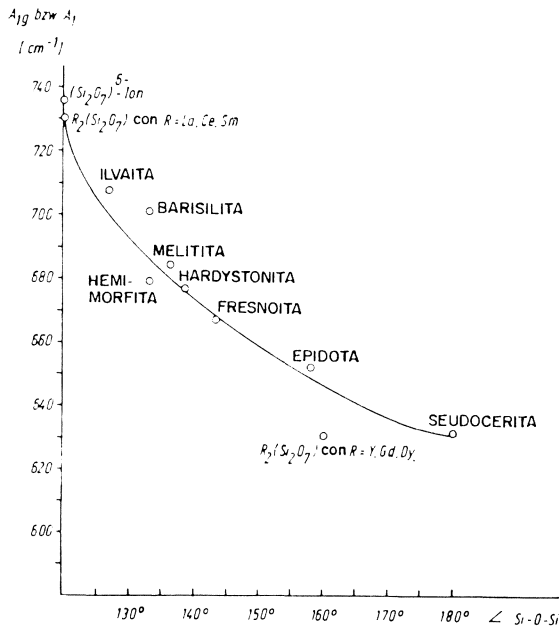


Fig. 8.—Dependencia de la posición de la vibración $\nu_3(Si-O-Si)$ respecto al ángulo $Si-O-Si$.

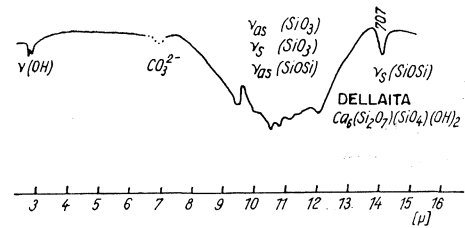


Fig. 9.—Espectro IR de Dellaita $Ca_6(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)_2$. (Muestra: Dellaita sintetizada, sólida. Registro con KBr).

Los autores del trabajo que es objeto del presente resumen, realizan a continuación (puntos 3.2.1. y 3.2.2.) el cálculo de las constantes de fuerza del ion $(Si_2O_7)^{6-}$. Posteriormente miden el ángulo $Si-O-Si$ de los grupos (Si_2O_7) , al observar que el desdoblamiento de la banda de absorción, en la vibración ν_3 del tetraedro SiO_4 , corresponde al ángulo $Si-O-Si$.

En la figura 8 se dan ejemplos de este hecho. Para los grandes ángulos (próximos a 180°) no es válida esta deducción. La falta de absorción entre 620 y 750 cm^{-1} en el silicato tricálcico hidratado y en la Rustumita, indica un ángulo de $Si-O-Si$ del orden de 180° . Esto se comprobó, por difracción de rayos X con la Tilleyita y la Cuspidina, en las que la unión $Si-O-Si$ es casi lineal.

Inosilicatos con aniones $[(SiO_3)_n]_\infty$ en forma de cadena.

Las cadenas lineales —o dobles— pueden ser de 2, 3, 4, 5 ó 7 longitudes del tetraedro (fig. 11). Lazarev interpreta los espectros de los silicatos de cadena, de acuerdo con el grupo C_{2v} . Los espectros de algunos Piroxenos ($n = 2$), Anfíboles ($n = 4$) y de la Rodonita ($n = 5$), se dan en la figura 12.

Lazarev y Ryall estudiaron especialmente las bandas de absorción comprendidas en la región de 530 a 775 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones simétricas de valencia, del grupo Si-O-Si (fig. 13). (Ryall amplía el estudio, para los minerales que contienen agua, a la zona espectral de 550 a 530 cm^{-1}). Empíricamente, se estableció que el número de bandas que existían entre 530 y 775 cm^{-1} corresponde directamente al número de tetraedros SiO_4 unidos en una cadena. Así, en esta zona de absorción, los silicatos con cadena doble tienen dos bandas; con cadena triple, tres, etc. En el caso del Anfíbol ($n = 4$) aparece, además, una banda débil a 727 cm^{-1} . Esto lo interpreta Lazarev como un enlace Si-O-Si suplementario que se forma en la constitución de las cadenas. Por consiguiente, una cadena de tetraedros SiO_4 en el Anfíbol posee 4 grupos SiO_4 , pero 5 enlaces Si-O-Si.

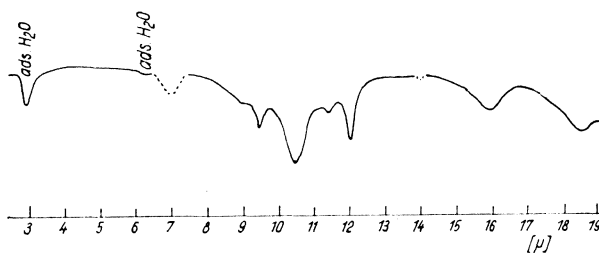


Fig. 10.—Espectro IR del silicato tricálcico hidratado $\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$. Hidratación: 220°C, 24 kp/cm^2 , durante 6 días, sólido. Registro con KBr.

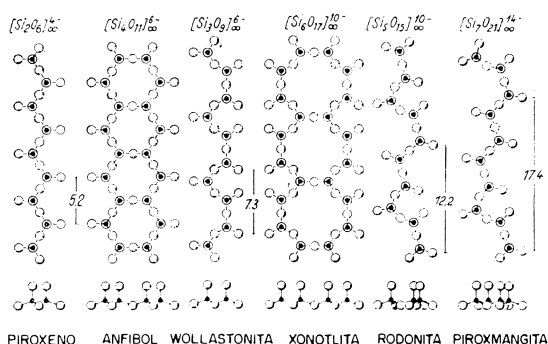


Fig. 11.—Algunos inosilicatos, según Strunz.

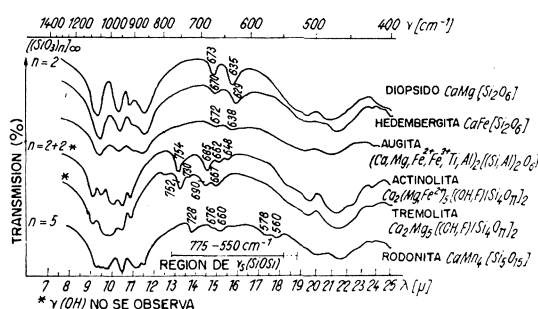


Fig. 12.—Espectros IR de algunos silicatos con estructura de cadena.

(SiO_4) - TETRAEDRO	T_d	$\nu_3 (F_2)$						$\nu_1 (A_1)$	
$(\text{Si}_2\text{O}_7)_\infty$ - CADENA	C_{2v}	B_2		B_1		A_1		A_1	
		$\nu_{as} (\text{SiO}_5)$		$\nu_{as} (\text{OSiO})$		$\nu_s (\text{OSiO})$		$\nu_s (\text{SiO}_5)$	
$(\text{Si}_2\text{O}_7)_\infty$ - CADENAS DE PIROXENO	C_{2v}	B_2	B_1	B_1	A_1	A_1	A_2	B_1	A_1
$C_2 \perp$ EJE DE CADENAS		$\nu_{as}' (\text{SiO}_5)$	$\nu_{as} (\text{SiO}_5)$	$\nu_{as}' (\text{OSiO})$	$\nu_{as} (\text{OSiO})$	$\nu_s (\text{OSiO})$	$\nu_s' (\text{SiO}_5)$	$\nu_s' (\text{OSiO})$	$\nu_s (\text{SiO}_5)$
$(\text{Si}_4\text{O}_{11})_\infty$ - BANDA DE AMFIBOL	C_{2v}	B_2	A_1	B_2	B_2	A_1	A_2	B_1	A_1
		$\nu_{as} (\text{OSiO})$		$\nu_{as} (\text{SiO}_5)$		$\nu_s (\text{OSiO})$	$\nu_s (\text{SiO}_5)$	$\nu_s (\text{OSiO})$	$\nu_s (\text{SiO}_5)$

Fig. 13.—Clases de simetría y formas de variación de las estructuras de cadena, según Lazarev.

Los silicatos cálcicos hidratados que pertenecen a las estructuras de cadenas, poseen como elemento estructural una cadena triple ($n = 3$). Espectroscópicamente se puede comprobar por tres bandas que aparecen entre 550 y 700 cm^{-1} . Como ejemplo:

TABLE 2
Valores de las frecuencias en los
Piroxenos $[(\text{SiO}_3)_2]_{\infty}$

	β -WOLLASTONITA $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)_3$	FOSHAGITA $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3(\text{OH})_2$	HILLEBRANDITA $\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3(\text{OH})_6$
$\nu_3(\text{SiOSi})$	685 (m)	680 (s)	697 (s)
	647 (m)	656 (m)	648 (m)
	568 (m)	550 (s, br)	580 (s, br)

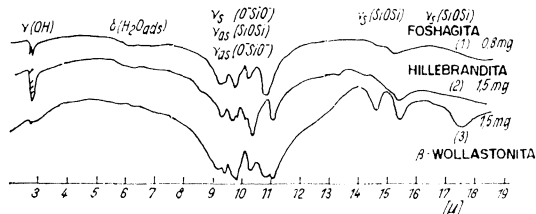


Fig. 14.—Espectros IR de silicatos con estructuras de cadena.

DIOPSIDO	HEDEMBERGITA	AUGITA	FRECUENCIA DE LAS CADENAS	
$\nu_{\text{obser.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{obser.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{obser.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{dedu.}} [\text{cm}^{-1}]$	CLASE
1092 s, sh	1082 s, sh			
1072 st	1063 st	1068 st	1050	B ₁
984 m, sh	980 s, sh		1000	B ₂
968 st	962 st	969 st		
922 m	913 s, sh	912 s, sh	920	A ₁ , B ₁
866 st	866 st	873 st, br	870	A ₁
			(715)	A ₂
673 m	670 m	672 m		
635 m	629 m	638 m	600	B ₁
538 s, sh	530 s, sh			
518 m	518 m	522 m, br	520	A ₁
481 st	468 st	476 m, br		

st ==FUERTE m == MEDIA s == DEBIL sh == "HOMBRO" b == ANCHA

La Xonotlita $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ contiene cadenas triples duplicadas, que se producen por unión de dos cadenas de Wollastonita (fig. 15).

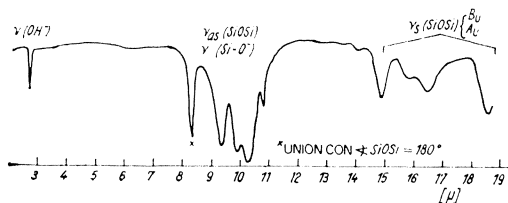


Fig. 15.—Espectro IR de la Xonotlita (Muestra: Xonotlita de Neufundland, Canadá, sólida. Registro: KBr).

La existencia de un centro de simetría en la Xonotlita, simplifica su espectro. A las tres vibraciones ν_s (Si-O-Si) de la cadena triple en la Wollastonita, corresponden, respectivamente, dos en la Xonotlita. Las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones activas en IR se observan en 670 , 606 y 538 cm^{-1} .

Según Lazarev, la banda en 1.202 cm^{-1} (ν_{as} Si-O-Si) en el espectro de la Xonotlita, es causada porque los enlaces diagonales Si-O-Si, son lineales, es decir, el ángulo Si-O-Si vale 180° , lo que hace que aquella banda esté desplazada a tan elevada frecuencia.