

Equilibrios al estado sólido entre frases de solución sólida en sistemas minerales binarios: Sistema RbBr-RbI.

por M. M. REVENTOS *¹⁾, N. B. CHANH ** y J. M. AMIGO ***

* Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, Apartado 644, Bilbao.

** Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, Université de Bordeaux-I, 33405-Talence, Francia.

*** Departamento de Geología, Facultad de Química, Universidad de Valencia, Burjasot (Valencia).

1) Dirección actual: Departamento de Geología, Facultad de Química, Universidad de Valencia, Burjasot (Valencia).

SUMMARY

X-ray diffraction has been used to study the demixtion in solid state of $\text{Rb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})$ solid solutions. The compositions of the phases in equilibrium at room temperature are 0.18 RbBr-0.82 RbI and 0.96 RbBr-0.04 RbI, respectively. The maximum critical temperature of the demixtion is 422°C, corresponding to the composition $x_{\text{RbI}} = 0.35$. As a result of this experimental work the existence of a single-phase region at high-temperature and a two-phases region at intermediate and low-temperatures has been established.

Palabras clave: Sistema RbBr-RbI. Difracción rayos X. Temperatura (20-550°C). Solución sólida. Desmezcla.

RESUMEN

Se ha utilizado el método de difracción de rayos X para determinar los fenómenos de desmezcla en el sistema RbBr-RbI. Las composiciones de las fases en equilibrio a temperatura ambiente son 0.18 RbBr-0.82 RbI y 0.96 RbBr-0.04 RbI, respectivamente. La temperatura crítica máxima de la desmezcla es 422°C, lo que corresponde a una composición $x_{\text{RbI}} = 0.35$. Como resultado del trabajo experimental se observa la existencia de una sola fase de alta temperatura y la coexistencia de dos fases a temperaturas más bajas.

INTRODUCCION

El estudio de los diagramas de fase es de gran importancia en el campo de la mineralogía y petrología experimental. Las técnicas experi-

mentales de difracción de rayos X pueden utilizarse en el estudio de los diagramas de equilibrio (Cullity, 1967; Cambell, 1967), en particular en el caso de los sistemas binarios (Chanh, 1965; Chanh & Luzy de Pelissac, 1968; Kitaigorodsky, 1984). Los métodos roentgenográficos se utilizan simultáneamente con dos métodos clásicos en este campo, análisis térmico y observación microscópica. Las técnicas de difracción de rayos X complementan la información suministrada por los métodos clásicos, siendo al mismo tiempo la única técnica experimental que permite determinar la estructura cristalina de las distintas fases presentes en el sistema.

En general, estas distintas técnicas experimentales difieren en cuanto a sensibilidad, y por lo tanto en cuanto a utilidad a la hora de estudiar diferentes regiones del diagrama de fases. Así, el análisis térmico es el mejor método para determinar las curvas «liquidus» y «solidus», así como las líneas isotermas eutécticas y peritéticas, pero puede fracasar al no revelar la existencia de una desmezcla sólida; esto es, de un límite entre una región en la que coexisten dos fases, y otra en la que sólo una fase esté presente. Las razones de ello son complejas: puede deberse a la lentitud de las reacciones al estado sólido o a los débiles efectos térmicos implicados. En este caso, las técnicas de difracción de rayos X, de uso habitual en los

laboratorios de mineralogía y petrología, son de gran utilidad para los casos similares al que vamos a mostrar a continuación.

En una región de un diagrama de equilibrio en la que sólo está presente una fase cristalina una variación en la composición generalmente viene acompañada por un cambio en los parámetros reticulares de esta fase y, por lo tanto, en un desplazamiento de las posiciones angulares de las reflexiones correspondientes a esta fase. Igualmente, en una región en la que coexisten dos fases en estado sólido, una variación en la composición lleva consigo un cambio en los porcentajes relativos de las dos fases, pero ninguna modificación en la composición global, la cual viene fijada por la intersección de una isoterma (recta de reparto) con los límites de la región bifásica.

En el presente trabajo, como ya hemos indicado previamente, mostraremos cómo las técnicas experimentales de difracción de rayos X realizadas a temperaturas distintas de la ambiente, pueden utilizarse para determinar fácilmente la curva «solvus» en el sistema RbBr-RbI a partir del método paramétrico (Cullity, 1967; Cambell, 1967). Los resultados obtenidos nos permiten establecer la existencia de una región monofásica a alta temperatura y de una región bifásica a temperaturas intermedia y baja.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Equilibrio a temperatura ambiente

Mezclas binarias de composición fueron preparadas a partir de productos químicos de una pureza nominal del 99.99 % y disueltas en agua destilada. Estas disoluciones fueron evaporadas en una atmósfera seca a una temperatura de 25°C. Una parte de las muestras así obtenidas fueron medidas en ampollas de vidrio pyrex evacuadas y cerradas con un soplete; la otra parte fue utilizada para establecer los equilibrios de fases a temperatura ambiente por medio de un difractor estándar (radiación $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$). Las posiciones angulares de las reflexiones observadas fueron corregidas en relación a las del silicio que se utilizó como patrón interno.

Los diagramas de polvo obtenidos a temperatura ambiente mostraron siempre la presencia de dos fases de composiciones bien definidas, $x_{\text{RbI}} = 0.1$ y $x_{\text{RbI}} = 0.8$, respectivamente.

2. Equilibrios a alta temperatura

Muestras de composición variable, obtenidas según se describe en el apartado anterior, fueron calentadas a 550°C dentro de ampollas cerradas de vidrio pyrex evacuadas durante 24 horas, enfriadas bruscamente por inmersión en nitrógeno líquido y analizadas *inmediatamente* a temperatura ambiente por medio de un difractor de dos círculos. Todos los diagramas muestran la formación de una sola fase de solución sólida, lo que indica que a 550°C una región de miscibilidad completa al estado sólido existe en el sistema RbBr-RbI. Las distintas fases de solución sólida obtenidas a esta temperatura pueden conservarse por enfriamiento brusco durante unas horas como fases metastables y estudiarse por difracción de rayos X, lo que nos permite determinar la variación del parámetro reticular a_0 con relación a la composición x (Tabla 1). La curva $a_0 = f(x)$, obtenida de estos datos, es casi lineal, por lo que podemos suponer que las soluciones sólidas Rb ($\text{Br}_x\text{I}_{1-x}$) obedecen la ley de Vegard (Vegard & Dale, 1928; Amigó et al., 1981). La composición extrema de las fases desmezcladas a 25°C ha sido deducida de esta curva; habiendo encontrado $x_{\text{RbI}} = 0.04$ y $x_{\text{RbI}} = 0.82$, respectivamente.

Tabla 1. Variación del parámetro y volumen de la celda unidad de la solución sólida Rb($\text{Br}_x\text{I}_{1-x}$) en función de su composición.

Table 1. Parameter and volume of unit cell of the Rb($\text{Br}_x\text{I}_{1-x}$) solid solution as a function of composition.

% en moles de RbI	$a(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
0	6.895 (*)	327.795
10	6.948	335.413
20	6.995	342.266
30	7.040	348.914
40	7.085	355.647
50	7.131	362.620
60	7.166	367.985
70	7.216	375.742
80	7.259	382.499
90	7.304	389.657
100	7.347 (*)	396.579

* Valores tomados de BONPUNT (1981).

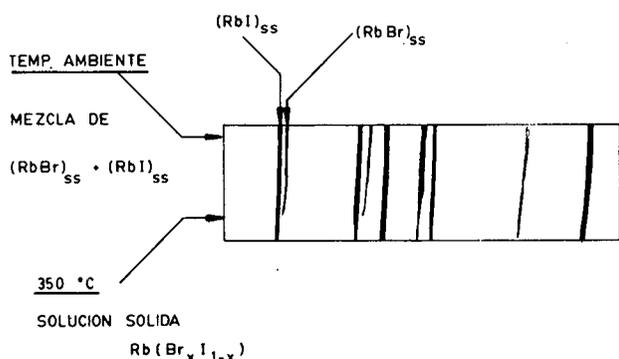


Figura 1. — Diagrama Guinier-Lenné correspondiente a una mezcla binaria de composición $0.7\text{RbI}+0.3\text{RbBr}$. Condiciones experimentales: radiación $\text{CuK}\alpha_1$; monocromador curvo de cuarzo; 40 KV, 16 mA; tiempo de exposición 30 horas; velocidad de desplazamiento de la cámara 1 mm/hora.

Figure 1. — Part of a Guinier-Lenné photograph for a composition $x_{\text{RbI}} = 0.7$ of the initial mixture. Experimental conditions: $\text{CuK}\alpha_1$ radiation; curved quartz crystal monochromator; 40 KV, 16 mA; time of temperature programming 30 hrs; film speed of 1 mm/hr.

3. Equilibrios a lo largo de una variación de la temperatura

Un ejemplo de los resultados obtenidos por medio del estudio de difracción de rayos X mediante una cámara Guinier-Lenné viene dado en la Fig. 1. Para cada composición x_i de la mezcla inicial (dos fases en equilibrio a 25°C), calentada, la temperatura T_i a la cual una de las dos fases desaparece, corresponde a la temperatura del límite entre la región bifásica y monofásica. Para distintas composiciones x_i de las mezclas binarias iniciales hemos determinado la curva de desmezcla para el sistema RbBr-RbI (Fig. 2).

CONCLUSION

Los resultados experimentales permiten establecer claramente la forma de la curva «solvus» y completar el diagrama de fases en la zona «subsolidus» del sistema. Las composiciones de las fases en equilibrio deducidas por extrapolación a temperatura ambiente a partir de esta curva experimental son bastante similares a las obtenidas a partir de las mezclas binarias cuyas disoluciones fueron evaporadas a

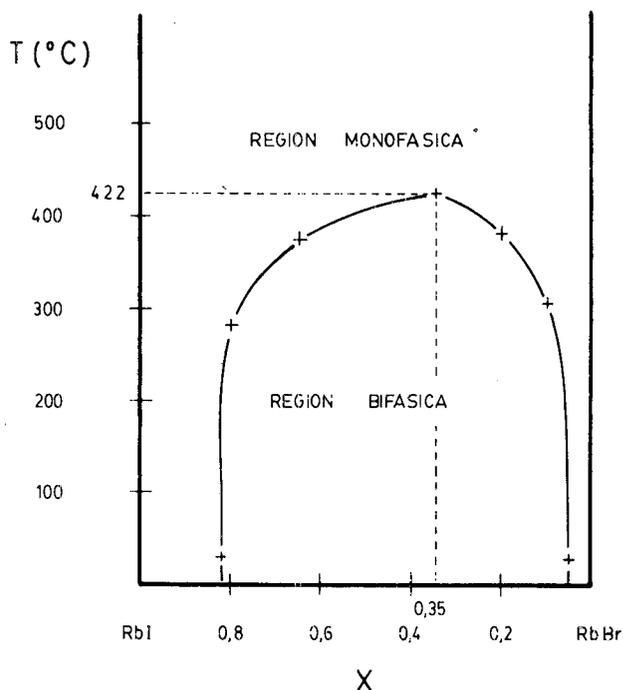


Figura 2. — Porción del diagrama de fases del sistema RbI-RbBr mostrando dos regiones claramente diferenciadas en la zona subsolidus determinadas por la técnica de difracción de rayos X.

Figure 2. — Equilibrium phase diagram for RbI-RbBr system showing two different regions in the subsolidus field. Experimental points are indicated.

25°C ; esto es, $0.18\text{RbBr}-0.82\text{RbI}$ y $0.96\text{RbBr}-0.04\text{RbI}$, respectivamente. La temperatura crítica máxima de la desmezcla es $422 \pm 2^\circ\text{C}$, correspondiente a una composición de $x_{\text{RbI}} = 0.35$.

Habighurst, Mack y Blake (1925) demostraron que los haluros alcalinos muestran miscibilidad completa cuando $\Delta a_0 < 0.05\bar{a}_0$ para una temperatura mayor de 20°C . En este trabajo, los parámetros reticulares de los componentes puros (Bonpant, 1981) son $a_0(\text{RbBr}) = 6.895$ y $a_0(\text{RbI}) = 7.347 \text{ \AA}$, respectivamente; por tanto $Aa_0/\bar{a}_0 \approx 0.66$, que es un valor no demasiado diferente pero un poco mayor de 0.05, lo cual está aparentemente de acuerdo con el fenómeno de desmezcla observado.

De un modo similar, las energías reticulares de los componentes puros ($U_0^{\text{RbBr}} = 159 \text{ Kcal}$; $U_0^{\text{RbI}} = 159 \text{ Kcal}$) (van Arkel y de Boer, 1936) muestran un $\Delta U_0 \approx 10 \text{ Kcal}$ en este sistema, lo que es un valor de ΔU_0 comparable al encontrado en los sistemas siguientes: KBr-KI (10

Kcal), NaBr-NaI (11 Kcal), NaI-KI (12 Kcal), que también muestran un fenómeno de desmezcla.

A modo de conclusión, el señalar que el estudio por difracción de rayos X ha puesto de manifiesto la existencia de dos regiones bien diferenciadas en la zona «subsolidus» del sistema RbBr-RbI: una región de miscibilidad completa con formación de una solución sólida cúbica F, y otra de coexistencia de dos fases de solución sólida cúbica F, cuyas composiciones vienen dadas por la curva «solvus».

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo agradecen al «Patronato de la Universidad del País Vasco» la ayuda para que uno de los mismos (M.M.R.) pudiera realizar una estancia en Bordeaux.

BIBLIOGRAFIA

AMIGO, J.M., BRIANSO, M.C., BRIANSO, J.L., COY-YLL, R. y SOLANS-HUGUET, J., 1981: «Cristalografía». *Rueda*, Cap. 19.

- ARKEL, A.E. van y BOER, J.H. de, 1936: «La valence et l'électrostatique». *Alcan. Edition Union française. Comité pour l'expansion du Livre Scientifique*.
- BONPUNT, L., 1981: «Phenomenes de transport dans les cristaux mixtes d'halogenures alcalins». Tesis doctoral. Universidad de Bordeaux-I.
- CAMBELL, W.J., 1967: «High-temperature diffractometer techniques» en E.F. Kaelble (ed.) *Handbook of X-Rays, McGraw Hill*.
- CULLITY, B.D., 1967: «Elements of X-Ray Diffraction», *Addison-Wesley*.
- CHANH, N.B., 1965: «Etude cinétique par diffraction des rayons X de la démixtion des solutions solides dans le système NaCl-KCl». *J. Chim. Phys.*, 62: 569-572.
- CHANH, N.B. y LUZY DE PELISSAC, B. de, 1968: «Etude par diffraction des rayons X des systèmes CsCl-RbCl et CsBr-RbBr». *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91: 13-19.
- HAVIGHURST, R.J., MACK, E. jr. y BLAKE, F.C., 1925: «Solid solutions of the alkali and ammonium halides». *J. Am. Chem. Soc.*, 46: 29-43.
- KITAIGORODSKY, A.I., 1984: «Mixed Crystals». *Springer-Verlag*.
- VEGARD, L. y DALE, H., 1928: «Untersuchungen über Mischkristalle und Legierungen». *Z. Krist.*, 67: 148-162.

Recibido, Diciembre 1984.