

André Galembeck e Yoshitaka Gushikem

Instituto de Química - Unicamp - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 6/1/95; aceito em 20/12/95

PREPARATION OF OXIDES WITH SPINEL STRUCTURE: AN INTRODUCTION TO X-RAY DIFFRACTOMETRY. This paper describes an educational experiment in inorganic chemistry laboratory which main objective is to introduce the student into the X-ray diffractometry technique. Important concepts such as unit cell, Miller indices and Bragg's law are applied to interpret data obtained for Fe_3O_4 and ZnFe_2O_4 crystals.

Keywords: magnetite; zinc ferrite; x-ray diffractometry; spinels.

INTRODUÇÃO

A difratometria de raios-X (DRX) é, indubitavelmente, uma das técnicas mais poderosas para a determinação da estrutura cristalina das substâncias, uma vez que o comprimento de onda da radiação (da ordem de 1Å) é menor que os espaçamentos interatômicos típicos¹.

Entretanto, a determinação de estrutura não é um procedimento simples, que torna-se tanto mais trabalhoso quanto mais baixa for a simetria do composto em estudo. Poucos são os químicos que dominam a técnica neste nível, mas com o avanço da química do estado sólido e da ciência dos materiais, a DRX se tornou uma ferramenta muito importante na caracterização e identificação das substâncias, de modo que é essencial que o aluno de graduação tenha contato e possa aprender as suas vantagens e limitações.

A difratometria de raios-X em pós é extremamente útil para rastrear reações químicas no estado sólido e transições de fase, uma vez que os parâmetros fundamentais de cela unitária são determinados a partir de um difratograma que é próprio de cada composto.

Por se tratar de uma técnica de longa distância, a DRX dá uma visão da estrutura global do composto em estudo em contraponto com as espectroscopias que são, em geral, tratadas com maior profundidade nos cursos de graduação. Do modo que foi aqui aplicada, permitiu a determinação dos parâmetros de cela unitária e as distâncias interplanares em condição de difração segundo a esfera de Ewald (representação gráfica da lei de Bragg), não revelando, entretanto, a estrutura discreta das substâncias².

Os espinélios com estrutura cúbica são particularmente adequados para uma introdução à técnica, devido à sua alta simetria. Além disso, os dois compostos que foram preparados, a magnetita Fe_3O_4 e a ferrita de zinco ZnFe_2O_4 , apresentam propriedades magnéticas diferentes, ligadas intrinsecamente ao "bulk" dos materiais. Esta é uma questão intrigante em se tratando de substâncias com estruturas bastante semelhantes.

Esta experiência tem sido parte integrante da disciplina de Química Inorgânica Experimental I, do curso de Química da Unicamp há vários semestres.

EXPERIMENTAL

Preparação da Magnetita

São preparadas duas soluções: i) dissolver 13,9 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 100 cm^3 de água destilada e; ii) dissolver

0,36 g de NaNO_3 e 5,0 g de KOH em 50 cm^3 de H_2O . As soluções são aquecidas a 348 K e então, misturadas com agitação vigorosa, obtendo-se um precipitado verde gelatinoso. A mistura é aquecida a 463-473 K e mantida a esta temperatura por 10 minutos, levando à formação de um sólido preto, finamente dividido. Resfriar até a temperatura ambiente e acidificar com aproximadamente 10 cm^3 de HCl 6M. O produto é inicialmente lavado por decantação ou então centrifugado. Filtrar a seguir em funil de Büchner e lavar com água destilada até que não seja detectada mais a presença de íons sulfato por teste com uma solução de BaCl_2 . Secar o produto a 383 K por 1-2 horas. O rendimento é de aproximadamente 98%.

Preparação da Ferrita de Zinco

Dissolver 6,9 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3,6 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $0,5\text{ cm}^3$ de H_2SO_4 10% (v/v) em 50 cm^3 de água destilada. Preparar uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, dissolvendo 5,5 g deste sal em 75 cm^3 de água a 60°C aproximadamente. Aquecer as duas soluções a 348 K e então sob agitação vigorosa adicionar a solução de oxalato à solução que contém os metais. A mistura é agitada e aquecida a 365 K por cinco minutos. O precipitado amarelo é filtrado em funil de Büchner e lavado até que não sejam mais detectados íons SO_4^{2-} na solução. O oxalato de ferro e zinco é seco a 383 K por 90 minutos. Transferir o produto para um cadinho de porcelana e aquecer em uma mufla a 1073 K por três horas. Resfriar até a temperatura ambiente. O rendimento de ZnFe_2O_4 é de 97%³.

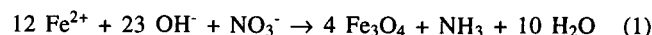
Difratometria de Raios-X

Os difratogramas das amostras pulverizadas foram obtidos utilizando um difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A, com 30 kV de tensão e 20 mA de corrente, calibrado em relação à linha em $2\theta = 28,466^\circ$ do silício, fazendo a varredura entre 15 e 65° em 2θ .

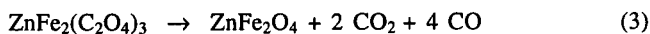
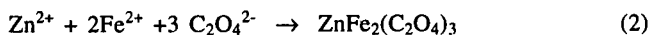
RESULTADOS E DISCUSSÃO

As reações químicas relacionadas com as preparações descritas anteriormente são³:

1) Magnetita:



2) ZnFe_2O_4 :



As duas substâncias apresentam estrutura do tipo espinélio, pertencente ao sistema cúbico, sendo a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), espinélio normal e a magnetita, espinélio invertido, com fator de ocupação igual a 0,5⁴.

Cristais cúbicos apresentam um único parâmetro de cela a , sendo que os três ângulos entre os eixos cristalográficos são iguais a 90°, tratando-se, portanto, de compostos de alta simetria. Além disso, três tipos de retículos cristalinos são possíveis: cúbico de face centrada (c.f.c.) como no caso dos íons S^{2-} na estrutura da blenda de zinco, cúbico de corpo centrado (c.c.c.; e.g. CsI) e cúbico primitivo (NaCl)^{1,2}. A estrutura espinélio consiste basicamente de um arranjo c.f.c. de íons O^{2-} .

Pelos difratogramas calcula-se as distâncias interplanares através da relação de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (4)$$

onde, λ é o comprimento de onda do raio-X (Å) e θ é o ângulo da reflexão observada (graus).

Os difratogramas das amostras são apresentados na figura 1. As tabelas 1 e 2 mostram uma comparação entre os valores de d obtidos pelo método apresentado e a literatura^{4,5}.

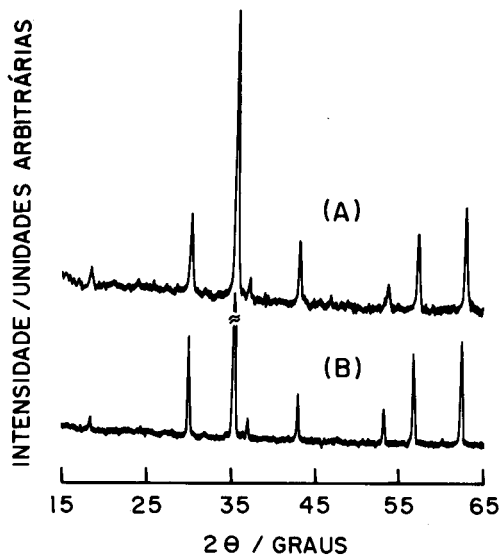


Figura 1. Difratogramas de raios-X: (A) Fe_3O_4 ; (B) ZnFe_2O_4 .

Tabela 1. Distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller para ZnFe_2O_4 . Valores da literatura e experimentais.

experimental		literatura		
d / Å	I/I ₀	d / Å	I/I ₀ *	hkl**
4,86	06	4,873	07	111
2,98	35	2,984	35	220
2,54	100	2,543	100	311
2,43	06	2,436	06	222
2,11	15	2,109	17	400
-	-	1,937	01	331
1,72	10	1,723	12	422
1,62	30	1,624	30	511
1,49	35	1,491	35	400

* Intensidades relativas dos picos, tomando o de maior intensidade como 100.

** Índices de Miller.

Tabela 2. Distâncias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller para Fe_3O_4 . Valores da literatura e experimentais.

experimental		literatura*		
d/Å	I/I ₀	d/Å	I/I ₀	hkl
4,84	08	4,852	08	111
2,96	24	2,967	30	220
2,53	100	2,532	100	311
2,42	08	2,424	08	222
2,10	20	2,099	20	400
1,71	11	1,714	10	422
1,62	30	1,615	30	511
1,48	40	1,484	40	400

* Ver rodapé da Tabela 1

As distâncias interplanares são função dos índices de Miller, sendo que, para uma estrutura cúbica a relação é dada por:

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (5)$$

onde a é a constante de cela, isto é, a dimensão da cela unitária. Para a magnetita, $a = 8,396\text{Å}$ enquanto para a ferrita de zinco $a = 8,441\text{Å}$ ^{5,6}.

Para o caso de compostos de mais baixa simetria a aplicação da equação (5) torna-se mais complexa à medida que novos parâmetros devem que ser adicionados.

A despeito de apresentarem estrutura cristalina bastante semelhante, o comportamento dos dois compostos na presença de um campo magnético (ímã, por exemplo) é diferente. Na magnetita, a interação de troca entre os íons ferro situados nos dois subretículos (sítios tetraédricos e octaédricos) causa alinhamento dos momentos magnéticos atômicos de modo que os spins dos íons de um subretículo se alinham antiparalelamente aos spins do outro. Como esses momentos não se cancelam resulta um momento magnético líquido. A interação de troca é forte porque tanto os íons Fe^{2+} quanto Fe^{3+} apresentam elétrons desemparelhados.

No caso da ferrita de zinco, os íons Zn^{2+} , d^{10} , não existem elétrons desemparelhados nos sítios tetraédricos e a interação de troca entre os sítios é muito fraca. Conseqüentemente, os spins dos íons Fe^{3+} alinham-se antiparalelamente entre si e não há momento magnético líquido no material⁷.

CONCLUSÕES

O experimento apresentado neste trabalho é particularmente importante do ponto de vista de introduzir ao aluno iniciante uma visão estrutural da química ao tomar contato com a técnica de raios-X e procurar entender como que compostos com estruturas tão semelhantes podem ter um comportamento magnético tão distinto. Conceitos importantes como cela unitária, índices de Miller e a lei de Bragg são introduzidos.

AGRADECIMENTO

A. G. deseja agradecer ao FAEP-UNICAMP pela Bolsa de Auxiliar Didático recebida.

REFERÊNCIAS

1. Kittel C.; "Introduction to Solid State Physics", 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.
2. Azároff L. V.; "Elements of X-Ray Crystallography", 1st ed., McGraw-Hill Inc., New York, 1968.
3. Jolly W. J.; "The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds", 1st ed., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1970, p.411-419, 524-525.
4. Shriver D. F.; Atkins P. W., Langford C. H.; "Inorganic Chemistry", 1st ed., Oxford University Press, Oxford, 1990, p.583-587.

5. Powder Diffraction File, Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, ficha 22-1012.
6. Powder Diffraction File, Joint Comitee on Powder

- Diffraction Standards, ficha 19-629.
7. Cockraine, B. e Jones, D. W.; "*Modern Oxide Materials*", Academic Press, London, 1972, pp176-202.

Publicação financiada pela FAPESP