

# Crecimiento cristalino de compuestos de la familia de las langbeinitas bajo aplicación de campo eléctrico

Crystalline growth of compounds of the langbeinite family under the application of electric field

Jovita M<sup>a</sup> Vega Frías

---

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
GRADO EN FÍSICA  
CURSO 2022-2023

---



**Universidad**  
de La Laguna

**Tutor:**

Manuel Eulalio Torres Betancort

## Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a toda mi familia, amigos y pareja por su inestimable apoyo y colaboración a lo largo de todo el proceso de elaboración de este Trabajo de Fin de Grado. Su constante ayuda y aliento han sido fundamentales en cada etapa de este proyecto académico.

Asimismo, deseo extender mi profundo agradecimiento a mi tutor, Manuel Torres, Cristina González y a Gerardo Gil, por su invaluable orientación y dedicación. Su guía experta y esfuerzo incondicional han sido pilares fundamentales para el desarrollo exitoso de este trabajo.

Cada uno de ustedes ha brindado su tiempo, conocimientos y recursos para apoyarme en este desafío académico. Estoy profundamente agradecida por su confianza en mí y por su disposición para ayudarme a superar los obstáculos y alcanzar mis metas.

## Abstract

This work is carried out within the research group "Growth, Characterization, and Diffraction of Dielectric Materials" (CCDD) at the University of La Laguna, in the Low-Frequency Laboratory of the Department of Physics. This group is dedicated to the study of poly-anionic crystalline compounds, primarily molybdates, tungstates, and sulfates, in which tetrahedral ions combine with polyhedra of rare-earth atoms, giving them polymorphism with phase transitions at different temperatures and pressures. This structural diversity is correlated with nonlinear physical properties such as piezoelectricity, ferroelectricity, negative thermal expansion, and negative compression.

La langbeinite is a mineral belonging to the class of sulfate minerals with the chemical formula  $A_2B_2(SO_4)_3$ , where A is a monovalent cation and B is a divalent cation. The synthesis of langbeinites is of great interest in crystallography and solid-state physics due to the unique properties and diverse applications of these compounds. In this family of compounds, the high mobility of cations and anions due to the rotation of the sulfate anion promotes the occurrence of polymorphism and different phase transitions. This behavior can be influenced by the application of electric fields, which motivates the interest of the present study.

These materials exhibit exceptional properties such as electrical conductivity, optics, ferroelectricity, magnetism, and superconductivity, derived from their crystalline structure. The synthesis and study of langbeinites allow for the exploration of these properties and their potential applications in various technologies.

Langbeinite-based materials have promising technological applications. Their dielectric, piezoelectric, and ferroelectric capabilities make them ideal candidates for electronic devices such as capacitors, sensors, and photovoltaic devices. Additionally, their ionic conductivity makes them suitable for fuel cells and solid-state electrolytes.

The synthesis of langbeinites opens the door to the exploration of new materials, as it allows for the incorporation of various chemical elements into their structure. This enables the discovery of materials with novel or improved properties. Therefore, the synthesis of langbeinites is a tool to expand our knowledge and discover new applications in the field of crystalline materials.

This section will present the interests of the compounds under study, as well as the theory of nucleation and crystal growth, which constitute the physical key to their development. Additionally, the motivation driving this research will be addressed, and the corresponding objectives will be outlined.

To conduct the experimental development of crystal growth, various methodologies are employed. In the laboratory setting, synthesis can be carried out using techniques such as sol-gel growth, melt growth, solid-state reaction, or isothermal evaporation growth, among other available options. These techniques are widely recognized and, along with their respective variations in implementation, form a fundamental part of the knowledge acquired during academic training.

During the conducted study, it was determined that, in the specific case of developing langbeinites, the method that best suited the required conditions was isothermal evaporation growth, according to the literature. Therefore, this section will explain how this method was employed to develop various strategies for langbeinite growth, as well as the procedure for

crystal extraction and classification once they were formed, along with the respective analyses.

In this study, the synthesis of langbeinites of potassium, rubidium, and ammonium with nickel or magnesium was carried out, followed by the synthesis of crystals applying an electric field. The obtained results were not favorable, as the synthesized compounds lacked the corresponding sulfate of the divalent cation (nickel or magnesium). Consequently, the obtained crystals did not match the expected composition, as evidenced by single-crystal X-ray studies and powder diffractograms.

Despite the negative results, various variations in crystal growth were explored and studied in an attempt to achieve the desired outcomes. This research facilitated active and comprehensive learning, providing valuable insights into the factors influencing langbeinite synthesis and the application of an electric field during the process.

It was identified that the absence of the corresponding sulfate for the divalent cation could be related to the influence of various factors, such as synthesis conditions, the common ion effect, and parameters of electric field application. These findings highlight the complexity of langbeinite synthesis and emphasize the need for further study and optimization of the employed procedures.

## Resumen

Este trabajo se lleva a cabo dentro del grupo de investigación "Crecimiento, Caracterización y Difracción de Materiales Dieléctricos" (CCDD) en la Universidad de La Laguna, en el Laboratorio de Bajas Frecuencias del Departamento de Física. Este grupo se dedica al estudio de compuestos cristalinos polianiónicos, principalmente molibdatos, tungstates y sulfatos, en los cuales los iones tetraédricos se combinan con poliedros de átomos de tierras raras, lo que les confiere un polimorfismo con transiciones de fase a diferentes temperaturas y presiones. Esta diversidad estructural se encuentra correlacionada con propiedades físicas no lineales, tales como la piezoelectricidad, ferroelectricidad, expansión térmica negativa y compresión negativa.

La langbeinita es un mineral perteneciente a la clase de los minerales sulfatos con fórmula química  $A_2B_2(SO_4)_3$ , donde A es un catión monovalente y B es un catión bivalente. La síntesis de langbeinitas es de gran interés en cristalografía y física del estado sólido debido a las propiedades singulares y diversas aplicaciones de estos compuestos. En esta familia de compuestos, la alta movilidad de cationes y aniones gracias a la rotación del anión sulfato promueven la aparición de poliformismos y diferentes transiciones de fase. Este comportamiento puede verse afectado por la aplicación de campos eléctricos, motivando el interés del presente estudio.

Estos materiales exhiben propiedades excepcionales, tales como conductividad eléctrica, óptica, ferroelectricidad, magnetismo y superconductividad, derivadas de su estructura cristalina. La síntesis y estudio de langbeinitas permiten explorar estas propiedades y su potencial aplicación en diversas tecnologías.

Los materiales basados en langbeinitas poseen aplicaciones tecnológicas prometedoras. Su capacidad dieléctrica, piezoeléctrica y ferroeléctrica los convierte en candidatos ideales para dispositivos electrónicos, como condensadores, sensores y dispositivos fotovoltaicos. Asimismo, su conductividad iónica los hace aptos para celdas de combustible y electrolitos sólidos.



La síntesis de langbeinitas abre la puerta a la exploración de nuevos materiales, ya que permite la incorporación de diversos elementos químicos en su estructura. Esto posibilita el descubrimiento de materiales con propiedades novedosas o mejoradas. Por lo tanto, la síntesis de langbeinitas es una herramienta para ampliar nuestro conocimiento y descubrir nuevas aplicaciones en el ámbito de los materiales cristalinos.

En esta sección se presentarán los intereses de los compuestos estudiados, así como la teoría de la nucleación y el crecimiento cristalino, que constituyen la clave física de su desarrollo. Además, se abordará la motivación que impulsa esta investigación y se plantearán los objetivos correspondientes.

Para llevar a cabo el desarrollo experimental del crecimiento de cristales, se emplean diversas metodologías. En el ámbito de laboratorio, se pueden realizar síntesis utilizando técnicas como el crecimiento sol-gel, el crecimiento por fundido, la reacción por estado sólido o el crecimiento por evaporación isoterma, entre otras opciones disponibles. Estas técnicas son ampliamente reconocidas y, junto con sus respectivas variaciones en su implementación, son parte fundamental del conocimiento adquirido durante la formación académica.

Durante el estudio realizado, se determinó que, en el caso específico del desarrollo de las langbeinitas, según la bibliografía el método que mejor se adaptaba a las condiciones requeridas era el de crecimiento por evaporación isoterma. Por lo tanto, en esta sección se explicará cómo se empleó este método para desarrollar diversas estrategias para el crecimiento de las langbeinitas, así como el procedimiento de extracción y clasificación de los cristales una vez formados, y los análisis respectivos.

En este estudio, se llevó a cabo la síntesis de langbeinitas de potasio, rubidio y amonio con níquel o magnesio, seguida de la síntesis de cristales aplicando un campo eléctrico. Los resultados obtenidos no fueron favorables, ya que los compuestos sintetizados carecían del correspondiente sulfato del catión bivalente (níquel o magnesio). En consecuencia, los cristales obtenidos no coincidieron con la composición esperada, como se evidenció en los estudios de difracción de rayos X de monocristales y los difractogramas de polvo.

A pesar de los resultados negativos, se exploraron y estudiaron diversas variaciones en el crecimiento de los cristales en un intento de lograr los resultados deseados. Esta investigación facilitó un aprendizaje activo y completo, proporcionando ideas valiosas sobre los factores que influyen en la síntesis de langbeinitas y la aplicación de un campo eléctrico durante el proceso.

Se identificó que la ausencia del sulfato correspondiente al catión bivalente podría estar relacionada con la influencia de diversos factores, como las condiciones de síntesis, el efecto del ion común y los parámetros de aplicación del campo eléctrico. Estos hallazgos resaltan la complejidad de la síntesis de langbeinitas y enfatizan la necesidad de realizar estudios adicionales y optimizar los procedimientos empleados.

# Índice

<b>I</b>	<b>Introducción</b>	<b>6</b>
I.1	Materiales propuestos para nuestro estudio . . . . .	6
I.2	Nucleación y crecimiento cristalino bajo campo eléctrico . . . . .	8
I.3	Motivación y objetivos . . . . .	11
<b>II</b>	<b>Metodología</b>	<b>12</b>
II.1	Síntesis y técnicas de crecimiento cristalino. . . . .	12
II.1.1	Obtención de las curvas de solubilidad. . . . .	13
II.1.2	Evaporación isoterma. . . . .	14
II.1.3	Estrategias de síntesis . . . . .	16
II.1.4	Evaporación isoterma bajo aplicación de campo eléctrico. . . . .	18
II.2	Extracción de cristales. . . . .	19
II.3	Caracterización por difracción de rayos X. . . . .	20
II.3.1	Difracción de monocristal versus difracción de polvo . . . . .	20
II.3.2	Montaje de la muestra y condiciones experimentales de la difracción . . . . .	22
<b>III</b>	<b>Análisis de los Resultados y discusión</b>	<b>23</b>
III.1	Identificación de fases . . . . .	23
III.2	Difracción de monocristal. . . . .	27
III.3	Difracción de polvo. . . . .	29
III.3.1	Refinamientos Le Bail . . . . .	31
III.3.2	Breve análisis estructural de las fases obtenidas . . . . .	33
<b>IV</b>	<b>Conclusiones y perspectivas de futuro</b>	<b>35</b>
<b>V</b>	<b>Referencias</b>	<b>35</b>
<b>VI</b>	<b>Anexos</b>	<b>38</b>
VI.1	Anexo metodología . . . . .	38

---

## I Introducción

---

### Resumen

Langbeinite is a mineral belonging to the class of sulfate minerals with the chemical formula  $A_2B_2(XO_4)_3$ , where A represents a monovalent cation and B represents a divalent cation. The synthesis of langbeinites is of great interest in the fields of crystallography and solid-state physics due to their unique properties and diverse applications. Within this family of compounds, the high mobility of cations and anions, facilitated by the rotation of the sulfate anion, promotes the occurrence of polymorphisms and different phase transitions. This behavior can be influenced by the application of electric fields, thus motivating the interest of the present study.

These materials exhibit exceptional properties such as electrical conductivity, optics, ferroelectricity, magnetism, and superconductivity, which arise from their crystalline structure. The synthesis and study of langbeinites allow for the exploration of these properties and their potential applications in various technologies.

Langbeinite-based materials hold promising technological applications. Their dielectric, piezoelectric, and ferroelectric capabilities make them ideal candidates for electronic devices, including capacitors, sensors, and photovoltaic devices. Additionally, their ionic conductivity renders them suitable for fuel cells and solid electrolytes.

The synthesis of langbeinites opens the door to the exploration of new materials by enabling the incorporation of diverse chemical elements into their structure. This facilitates the discovery of materials with novel or enhanced properties. Therefore, the synthesis of langbeinites serves as a tool to expand our knowledge and uncover new applications in the field of crystalline materials.

In this section, we will introduce the interests of the compounds under study, as well as the theory of nucleation and crystal growth, which constitute the fundamental physical aspects of development. Furthermore, we will address the motivation driving this research and outline the corresponding objectives.

---

### I.1 Materiales propuestos para nuestro estudio

Las langbeinitas son un grupo de compuestos que presentan una estructura cristalina cúbica, caracterizada por la presencia de un anión tetraédrico y la inclusión de cationes de diferentes tamaños. Dichos compuestos fueron los seleccionados para este estudio. Un ejemplo típico de langbeinita se describe mediante la fórmula general  $A_2B_2(XO_4)_3$ , donde A representa un catión monovalente, como los seleccionados para el estudio,  $K^+$ ,  $(NH_4)^+$ ,  $Rb^+$  y B representa un catión bivalente, que a su vez se seleccionaron  $Mg^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ . Varios de los elementos seleccionados fueron empleados en diferentes artículos relacionados con el crecimiento de langbeinitas ([1], [2]). Por consiguiente, en este estudio se proponen nuevamente con el objetivo de intentar reproducir dicho crecimiento, al tiempo que se investiga su comportamiento en presencia de un campo eléctrico.

Esta familia de materiales despierta un gran interés debido a su notable actividad electro-óptica, piezoeléctrica y, en ocasiones, ferroeléctrica y ferroelástica, asociadas a la deformación de su

estructura cúbica hacia estructuras ortorrómbicas y monoclinicas no centrosimétricas. Estas deformaciones, que dan lugar a propiedades potenciales de piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad, son conocidas como deformaciones ferroelásticas, ya que implican un cambio en el sistema cristalino y una deformación en la celda unidad [[1]].

El comportamiento eléctrico de estos materiales exhibe variaciones que van desde su carácter aislante hasta su capacidad para conducir iones, dependiendo de la temperatura. La conducción en estos materiales ocurre a través de la migración aniónica en la estructura cristalina, y las energías requeridas para activar este proceso son similares a las observadas en los compuestos de apatita [3]. Sin embargo, existen pocos estudios relevantes sobre sus propiedades eléctricas debido a que los canales formados en la red son demasiado estrechos para el transporte de cationes. No obstante, Lander et al. [4] han investigado la posibilidad de preparar una langbeinita con estructura tipo “ $Fe_2(SO_4)_3$ ” al extraer el potasio en el compuesto  $K_2Fe_2(SO_4)_3$ . Esto abriría la puerta para utilizarlo como material de inserción de iones de litio ( $Li^+$ ) o sodio ( $Na^+$ ). También se destaca el trabajo realizado en el grupo de investigación CCDD, donde se exploran las propiedades dieléctricas del compuesto  $K_2Mg_2(SO_4)_3$ .

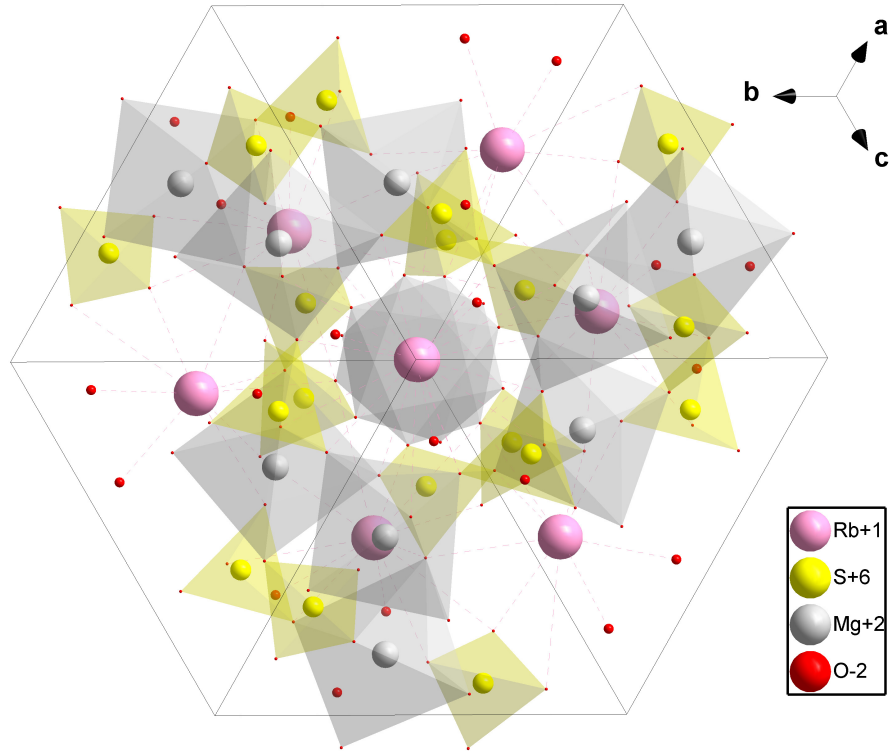
Durante la última década, se ha planteado la idea de dopar langbeinitas con elementos de tierras raras, ya que su matriz tiene la capacidad de aceptar iones lantánidos sin alterar su estructura. Esto permite utilizar estos compuestos como láseres eficientes con características fosforescentes [5]. En este contexto, se ha publicado una revisión exhaustiva sobre fosfatos con esta estructura [6], que abarca aspectos relacionados con la modelización de la composición y las propiedades luminiscentes de la familia de compuestos isoestructurales al  $NaZr_2(PO_4)_3$  (NZP).

Además, el grupo de investigación CCDD ha realizado investigaciones en el campo de la “upconversion” y los efectos de termalización en sulfatos de K ( $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ) dopados con  $Yb^{3+}$  y  $D^{3+}$ . Estos estudios han analizado en detalle los mecanismos de conversión ascendente de energía y los fenómenos de termalización en estos materiales.

Probablemente uno de los aspectos más controvertidos y que suscitan mayor discusión durante los últimos cuarenta años en estos compuestos, tiene que ver con sus transiciones de fase ([7], [8], [9], [10]). La estructura cristalina del mineral  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  fue resuelta por primera vez por A.Zemann y J.Zemann [11], y se investigó la estabilidad química de otros dobles sulfatos isoestructurales por Gatow y Zeeman [12].

Los compuestos de sulfato doble de langbeinita poseen una estructura cúbica con grupo espacial  $P2_13$ . Hikita clasificó las transiciones de fase en las langbeinitas en dos grupos. El Grupo I, representado por el prototipo  $Tl_2Cd_2(SO_4)_3$ , presenta un esquema de transición  $P2_13 - P2_1 - P1 - P2_12_12_1$ , que corresponde a transiciones: paraeléctricas, paraelásticas-ferroeléctricas, ferroeléctricas, ferroelásticas [13]. El Grupo II sigue un esquema de transición  $P2_13 - P2_12_12_1$  (transición paraelástica-ferroelástica). El prototipo es  $K_2Mn_2(SO_4)_3$  (KMS), con una transición cúbica-ortorrómbica a  $-82^\circ C$ . Las langbeinitas que no presentan transiciones a presiones atmosféricas se clasifican en el Grupo III,  $K_2Mg_2(SO_4)_3$  (AMS) y  $Tl_2Mn_2(SO_4)_3$  (TMS) pertenecen a esta clase [14].

La estructura cristalina de la langbeinita cúbica se puede describir como un esqueleto  $[M_2(SO_4)_3]_n$ , donde los tetraedros  $SO_4$  y los octaedros  $MO_6$  comparten vértices. En la langbeinita, las columnas octaédricas están orientadas a lo largo de cuatro direcciones paralelas a las diagonales del cubo. Entre dos grupos  $[M_2(SO_4)_3]$ , se forma un amplio hueco elipsoidal que es ocupado por dos cationes de compensación, denotados como A, Fig.1.



**Figura 1 :** Proyección de la estructura langbeinita a lo largo de una de las diagonales de su celda unidad cúbica.

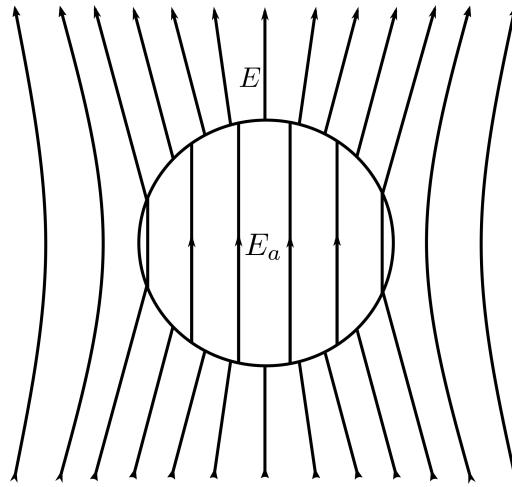
## I.2 Nucleación y crecimiento cristalino bajo campo eléctrico

El proceso de crecimiento de un cristal a partir una fase madre inestable conlleva previamente la formación de un embrión el cual crecerá por “adición” de átomos o moléculas hasta alcanzar un radio crítico, comenzando la formación del núcleo cristalino. Durante este proceso, la energía libre del sistema aumenta ( $\Delta G > 0$ ), hasta que se forma el núcleo, lo cual origina una disminución de la energía libre ( $\Delta G < 0$ ), estabilizando el sistema y comenzando la etapa de crecimiento del cristal. El proceso de transformación hacia una fase estable depende de la velocidad a la que cambian los parámetros físicoquímicos como la temperatura, la presión, el pH del medio y de la concentración iónica asociada al sistema entre otros. Estos cambios producen diferencias en la permitividad dieléctrica relativa para ambas fases, por lo que la aplicación de un campo eléctrico externo podría influir sobre la cinética de la nucleación y, por ende, sobre el crecimiento del cristal. Dhanasekaran [15] y Saban [16] demostraron que la variación de energía libre asociada a la formación de un núcleo cristalino, considerado este como esférico, a partir de una solución sobresaturada a temperatura y presión constantes bajo la acción de un campo eléctrico externo puede ser expresada como:

$$\Delta G = \Delta G_{(S)} + \Delta G_{(V)} + \Delta G_{(E)} = 4\pi r^2 \sigma - g k_B T \ln \beta + \Delta G_{(E)} \quad (1)$$

donde el término  $\Delta G_{(S)}$  asociado a la superficie del embrión representa el trabajo necesario para crear una nueva superficie de interfase (siendo  $\sigma$  la tensión interfacial), este término es siempre positivo.  $\Delta G_{(V)}$  está asociado al volumen del embrión (g moléculas) y al estado de sobresaturación ( $\beta$ ). Este término representa el trabajo para pasar un átomo o molécula de

la fase madre a la fase cristalina, lo que conlleva una disminución en la energía libre debido al cambio de fase [17, 18, 19, 20]. El término  $\Delta G_{(E)}$  se incluye para explicar el cambio en la energía electrostática cuando las  $g$  moléculas se transforman de la fase inicial a la nueva fase en presencia del campo eléctrico aplicado [16, 15]. Para obtener este último término se toma como modelo una gota de una solución saturada, esférica de volumen  $V$  y de radio  $R$ , que está separada de las láminas plano paralelas (condensador) que generan el campo eléctrico ( $E$ ) y rodeada de aire. Luego se establece un sistema de referencia en coordenadas esféricas centrado en la gota y con el OZ paralelo al campo eléctrico, denotando como  $E_a$  el campo eléctrico en el interior de la gota y  $\epsilon_a$  su permitividad dieléctrica Fig.2. Cuando comienza a formarse el embrión, considerando que este proceso toma lugar en el centro del sistema de referencia anterior, aumentará de tamaño por la transformación de las  $g$  moléculas hasta alcanzar un radio crítico a partir del cual se convertirá en un núcleo con una permitividad dieléctrica  $\epsilon_c$ , ocupando un volumen  $V_c$  Fig. 3.



**Figura 2:** Líneas del campo eléctrico dentro y fuera de una gota líquida cuando es atravesada por un campo uniforme externo (condensador de láminas plano paralelas).

Suponiendo un medio lineal, homogéneo e isótropo para cada una de las fases, la variación de energía electrostática total del sistema gota-núcleo puede ser expresado como:

$$G(E) = \frac{1}{2} \int \vec{D} \cdot \vec{E} dV = \frac{1}{2} \int \epsilon E^2 dV \quad (2)$$

$$G(E) = \frac{1}{2} \epsilon_c \int E_c^2 dV + \frac{1}{2} \epsilon_{ac} \int E_{ac}^2 dV \quad (3)$$

donde  $E_c$  es el campo eléctrico en el núcleo,  $E_{ac}$  y  $\epsilon_{ac}$  son respectivamente el campo eléctrico y la permitividad dieléctrica en el volumen remanente de la gota ( $V - V_c$ ). Sustituyendo en la ecuación (Ec.2), las componentes de los campos eléctricos  $E_c$ ,  $E_a$  y  $E_{ac}$  y tras realizar algunas aproximaciones se obtiene:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - gkT \ln \beta - \frac{9g\omega\epsilon_0\epsilon_a(\epsilon_a - \epsilon_c)E^2}{2(\epsilon_c + 2\epsilon_a)(2 + \epsilon_a)^2} \quad (4)$$

donde  $r$  es el radio del núcleo,  $\sigma$  la tensión superficial,  $g$  el número de moléculas,  $\varepsilon_0$  la permitividad eléctrica del aire,  $\omega$  el volumen de una molécula simple,  $E$  el campo eléctrico externo,  $T$  la temperatura y  $\beta = C_0/C_{eq}$  la constante de equilibrio.

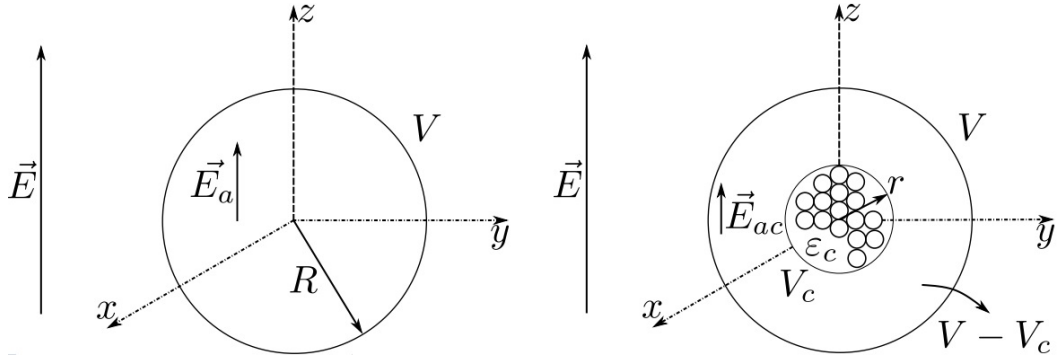


Figura 3: Formación del embrión.

Atendiendo a la relación entre el número de moléculas y su volumen como  $g\omega 4\pi r^3/3$  la expresión para la energía libre de Gibbs queda finalmente:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - gkT \ln \beta - \frac{36\pi r^3 \varepsilon_0 \varepsilon_a (\varepsilon_a - \varepsilon_c) E^2}{6(\varepsilon_c + 2\varepsilon_a)(2 + \varepsilon_a)^2} \quad (5)$$

Minimizando la ecuación anterior con respecto al radio crítico ( $r^*$ ) se obtiene la energía libre de Gibbs crítica ( $\Delta G^*$ ) que se debe alcanzar para que tenga lugar la nucleación del compuesto. Además, atendiendo a los estudios previos [21] y [22], el orden de magnitud para el campo eléctrico empleado se encuentra entre los  $10^3$  V/m y los  $10^6$  V/m.

A través de la ecuación (5), se estudia la variación de la energía libre de Gibbs en relación a las constantes dieléctricas presentes para diferentes campos eléctricos aplicados:

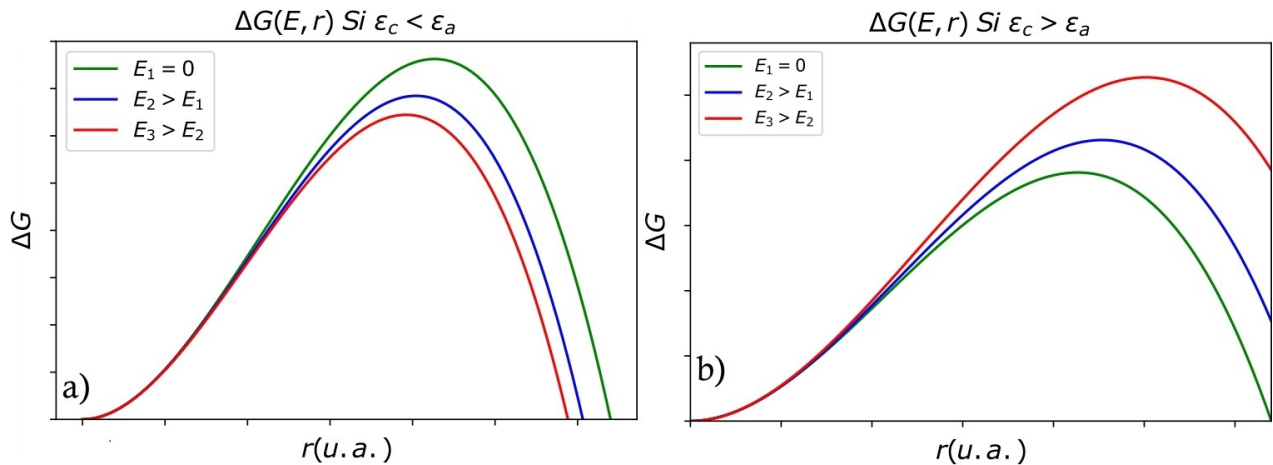


Figura 4: Variación de la energía libre de Gibbs en la formación del núcleo bajo un campo eléctrico uniforme para  $\varepsilon_c < \varepsilon_a$  (a) y  $\varepsilon_c > \varepsilon_a$  (b).



donde  $\varepsilon_a$  es la permitividad dieléctrica relativa de la fase acuosa y  $\varepsilon_c$  la permitividad dieléctrica relativa del núcleo. De esta forma, se observa cómo en función del valor de la permitividad dieléctrica relativa del compuesto y de la solución acuosa, la aplicación de campo eléctrico puede disminuir la energía libre mínima necesaria para la formación del núcleo cuando la permitividad dieléctrica relativa del compuesto es menor que la de la solución ( $\varepsilon_c < \varepsilon_a$ ), favoreciendo dicha nucleación, se puede llegar a inhibir el crecimiento cristalino en el caso de que la constante dieléctrica del compuesto sea mayor que la de la solución ( $\varepsilon_c > \varepsilon_a$ ). La representación anterior Fig.4 ha sido realizada mediante la simulación del problema en Python [23], donde se ha tomado como referencia, en cuanto al orden de magnitud de los diferentes factores que afectan a la energía libre de Gibbs, la nucleación de cloruro sódico bajo campo eléctrico con mediciones experimentales [22]. De esta forma, realizando medidas experimentales de los diferentes factores que intervienen, se podría estimar el orden de magnitud del campo eléctrico necesario para modificar la energía libre y también el radio crítico del embrión.

### I.3 Motivación y objetivos

La amplia variedad de aplicaciones ofrecidas por las langbeinitas, a menudo relacionada con su diversidad estructural, las convierte en un grupo de compuestos sumamente interesantes para su síntesis y estudio, con el objetivo de potenciar y aprovechar todos sus beneficios como materiales tecnológicamente relevantes. Aunque el efecto del dopaje resulta intrigante, no parece influir de manera evidente en una distorsión significativa de la red cristalina que pueda incluso inducir un cambio estructural. No obstante, resulta más factible explorar la posibilidad de obtener nuevos tipos estructurales mediante la deformación de la red cristalina mediante la modificación de los tamaños de los cationes A y B. Específicamente, se puede considerar la sustitución del potasio por cationes alcalinos u otros átomos monovalentes, así como la sustitución del magnesio por metales divalentes, ambos con un mayor radio iónico.

Las fases  $P2_1$  y P1 constituyen un enfoque central en el presente estudio, ya que se ha identificado que estas fases pueden exhibir propiedades ferroeléctricas, las cuales están relacionadas con la presencia de una polarización espontánea que se manifiesta como un momento dipolar por unidad de volumen desarrollado a lo largo del eje polar de su estructura cristalina. Debido a los diversos comportamientos observados en las langbeinitas, es plausible que estas propiedades se vean afectadas por la aplicación de campos eléctricos, lo cual representa una motivación fundamental en el marco de esta investigación.

Los objetivos de este estudio se dividen en varias etapas. En primer lugar, se busca lograr la síntesis de langbeinitas para todas las combinaciones de elementos propuestos. Una vez se haya logrado sintetizar todos los compuestos, se procederá a llevar a cabo la caracterización estructural utilizando técnicas de difracción de rayos X, tanto en polvo cristalino como en monocristal.

En el proceso de caracterización estructural, se realizará inicialmente la identificación de las fases obtenidas. Una vez se conozcan las características de la celda unidad de los cristales medidos, se podrán realizar comparaciones utilizando tanto difractómetros de monocristal como difractogramas de polvo, y se utilizarán estructuras conocidas disponibles en bases de datos cristalográficas.

Por último, se aprovechará la oportunidad que ofrece el crecimiento por evaporación isoterma



en disoluciones para estudiar el crecimiento cristalino, incluyendo la aplicación de campos eléctricos a diferentes intensidades. De esta manera, se pretende analizar el grado de influencia que ejerce un campo eléctrico externo en el crecimiento de los compuestos sintetizados, así como en su hábito cristalino y calidad. Todo esto se desarrolla con el fin de establecer comparaciones entre los cristales obtenidos y evaluar si se han alcanzado los resultados esperados.

## II Metodología

---

### Resumen

To carry out the experimental development of crystal growth, various methodologies are employed. In the laboratory setting, synthesis can be performed using techniques such as sol-gel growth, melt growth, solid-state reaction, or isothermal evaporation growth, among other available options. These techniques are widely recognized and, along with their respective variations in implementation, are an essential part of the knowledge acquired during academic training.

During the conducted study, it was determined that, in the specific case of langbeinite development, according to the existing literature, the method that best suited the required conditions was isothermal evaporation growth. Therefore, this section will elucidate how this method was utilized to formulate a range of strategies for langbeinite growth, as well as the subsequent procedures for crystal extraction, classification, and the corresponding analyses.

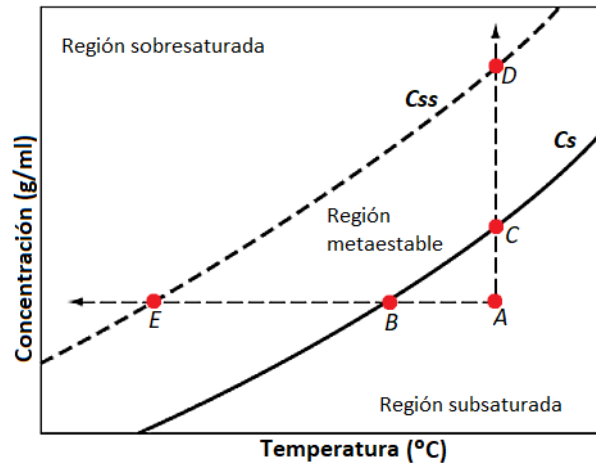
---

### II.1 Síntesis y técnicas de crecimiento cristalino.

Para llevar a cabo el desarrollo experimental del crecimiento de cristales, se emplean diversas metodologías. En el ámbito de laboratorio, se pueden realizar síntesis utilizando técnicas como el crecimiento sol-gel, el crecimiento por fundido, la reacción por estado sólido o el crecimiento por evaporación isoterma, entre otras opciones disponibles. Estas técnicas son ampliamente reconocidas y, junto con sus respectivas variaciones en su implementación, son parte fundamental del conocimiento adquirido durante la formación académica.

Durante el estudio realizado se pudo determinar que, en el caso específico del desarrollo de langbeinitas, el método que mejor se adaptaba a las condiciones requeridas, como se pudo comprobar en diferentes referencias bibliográficas consultadas ([24], [2], [25]), era el de crecimiento por evaporación isoterma con relación 1:2 molar para los compuestos.

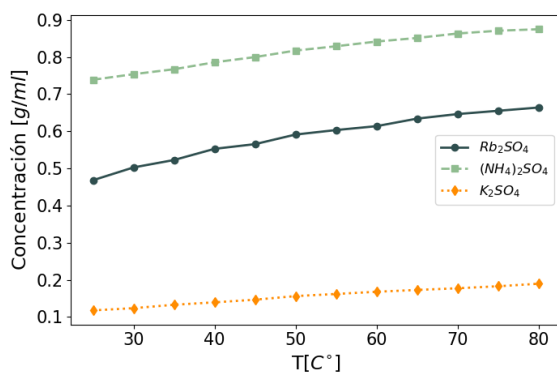
### II.1.1 Obtención de las curvas de solubilidad.



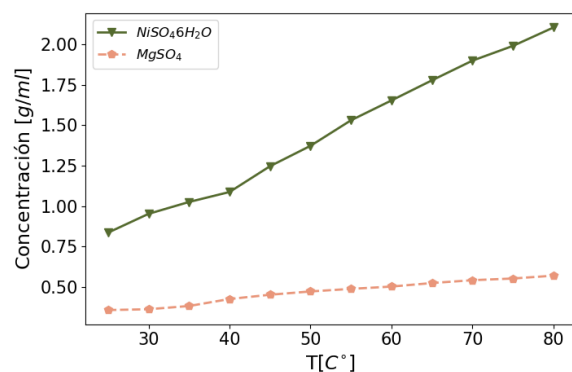
**Figura 5:** La curva de solubilidad ( $C_s$ ) y la curva de supersolubilidad ( $C_{ss}$ ) suelen mostrar una relación paralela, y entre ellas se encuentra una región conocida como metaestable. La sobresaturación de una solución puede lograrse mediante el enfriamiento, la evaporación del disolvente, o una combinación de ambos procesos.

Una curva de solubilidad es una representación gráfica que muestra cómo varía la solubilidad de una sustancia en función de la temperatura, Fig.5. En otras palabras, nos indica la cantidad máxima de soluto que se puede disolver en un solvente a una determinada temperatura.

Es importante disponer de una curva de solubilidad al realizar disoluciones para sintetizar cristales por evaporación isoterma porque nos permite controlar y ajustar las condiciones adecuadas para obtener la cristalización deseada, Fig6 y Fig.7. Es importante destacar que la solubilidad de todos los compuestos utilizados aumenta con la temperatura. Por lo tanto, a medida que la temperatura se incrementa, se requiere una mayor cantidad de soluto para alcanzar la saturación de la solución.



**Figura 6:** Curvas de solubilidad para compuestos con catión monovalente.



**Figura 7:** Curvas de solubilidad para compuestos con catión bivalente.

El dispositivo experimental para la obtención de la curva de solubilidad consta de un agitador calentador, un tubo de ensayo o matraz de erlenmeyer, un cristalizador, un imán y un termómetro, Fig.8.

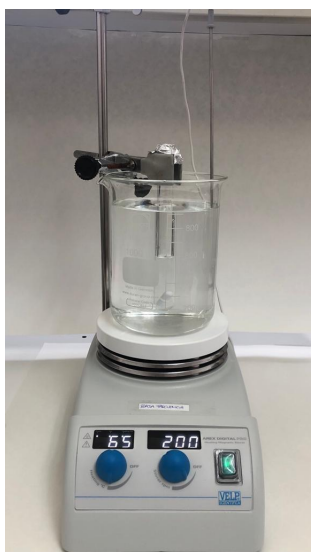
Para la obtención de la curva de solubilidad de los mencionados reactivos, se siguió el siguiente procedimiento. En primer lugar, se coloca un cristalizador con agua sobre un agitador

calentador, creando un baño maría. Dentro del cristizador, se ubica un termómetro y un tubo de ensayo con un imán en su interior (ver Anexo VI.1 Fig.26).

En segundo lugar, se añade un volumen de 5 ml de agua bidestilada y se fija una temperatura utilizando el agitador calentador. Posteriormente, se añaden pequeñas cantidades del reactivo al sistema disolvente-soluto, el cual se agita mediante el imán. Después de un tiempo adecuado, se observa que el soluto comienza a depositarse en el fondo del tubo de ensayo. Esto indica que la disolución ha alcanzado la saturación a esa temperatura, obteniendo así un punto en la curva de solubilidad.

Para obtener el siguiente punto de la curva de solubilidad, se aumenta la temperatura del sistema en 5 °C. Se observa que, cuando la disolución se estabiliza a esta nueva temperatura, la cantidad de soluto remanente del punto anterior se disuelve. Esto indica que a esta temperatura la disolución está sub-saturada, por lo que se deberá añadir más soluto hasta obtener el nuevo punto de la curva de solubilidad. El procedimiento es similar al anterior.

Es importante mencionar que la cantidad de soluto añadida, evaluada visualmente debido a la dificultad para cuantificarla, debe ser aproximadamente la misma para todos los puntos de la curva de solubilidad. Esto se realiza con el fin de minimizar los errores sistemáticos asociados con la elección de la saturación.



**Figura 8:** Montaje experimental para la obtención de las curvas de solubilidad.

### II.1.2 Evaporación isoterma.

Dentro del contexto del crecimiento por evaporación isoterma, existen diversas modalidades que resultan determinantes en la síntesis, dependiendo de los compuestos involucrados. En este proyecto, se llevó a cabo la evaporación isoterma utilizando soluciones diluidas y cercanas a la saturación.

Durante los procesos de crecimiento por evaporación isoterma, se sitúa inicialmente la solución en la región subsaturada, como se muestra en la Figura 5, en el punto A. Al introducir la solución en una estufa a una temperatura constante, la reacción progresa a lo largo de la trayectoria vertical indicada en dicha figura, pasando de A a C mediante la evaporación del disolvente. Una vez que se encuentra sobre la curva de saturación, a medida que continúa la

evaporación del disolvente, la fase madre se satura cada vez más, marcando el punto en el que comienzan a formarse los cristales. La principal diferencia entre las soluciones más diluidas radica en que se elige un punto inicial A dentro de la zona subsaturada, alejado de la curva Cs, mientras que con las soluciones saturadas se coloca el punto de partida A muy próximo a la línea de saturación.

El crecimiento cristalino ocurre de manera apropiada mientras la solución se encuentra dentro de la región metaestable, donde la saturación se mantiene propicia para el crecimiento. La sobresaturación se define como un parámetro que indica el grado de desequilibrio de la solución:

$$\beta = \frac{C}{C_s} \quad (6)$$

donde C representa la concentración actual del soluto. Una baja sobresaturación dará lugar a una velocidad de crecimiento reducida, mientras que una alta sobresaturación resultará en una velocidad de crecimiento excesivamente alta y la aparición de defectos.

Conocida la teoría de nucleación y la importancia de obtener la solubilidad de los compuestos de partida, es importante destacar las dos formas de mezclar los solutos que se llevaron a cabo. Para simplificar la redacción, las clasificaremos de ahora en adelante como A y B.

#### Método A:

Se procede a verter un volumen determinado de disolvente, agua bidestilada, en un matraz Erlenmeyer el cual está en un baño María a la temperatura deseada. A continuación, se añade el soluto al matraz Erlenmeyer y se agita durante quince minutos hasta que la solución disolvente-soluto está nítida. Después de este paso, se añade el compuesto con catión bivalente al mismo recipiente. Luego se deja agitando durante, al menos tres horas. Transcurrido este tiempo, se extrae la disolución y se coloca en los recipientes deseados en la estufa.

#### Método B:

En este procedimiento, en contraste con el método A, las soluciones de cada compuesto se preparan en matraces individuales a la misma temperatura. Posteriormente, estas soluciones se mezclan en un único matraz y se someten a agitación durante un período de al menos tres horas para obtener una mezcla homogénea (solución madre). Transcurrido este tiempo, la solución madre se introduce en la estufa.

### Soluciones diluidas

Inicialmente, se utilizaron soluciones diluidas para obtener la solución madre debido a que en este caso se requiere más tiempo para alcanzar la saturación, ya que se dispone de un mayor volumen de disolvente que debe evaporarse (aproximadamente 200 ml). Se consideró que esta condición podría favorecer una mejor cristalización. Sin embargo, los resultados obtenidos fueron desfavorables, por lo cual se optó por preparar soluciones más saturadas.

## Soluciones saturadas

Estas soluciones más saturadas, que las anteriores, y por tanto, más próximas a la curva de solubilidad se obtuvieron utilizando volúmenes de disolvente que oscilaban entre 7 y 20 ml. Los volúmenes relativamente pequeños se debieron al hecho de que la solubilidad de los reactivos a las temperaturas utilizadas (75 y 85 °C) es alta. Esto implicó la necesidad de utilizar una cantidad considerable de soluto, y para minimizar la cantidad de soluto requerida para la disolución, se optó por utilizar los volúmenes mencionados.

A partir de este punto, todos los crecimientos realizados en el resto del trabajo se llevaron a cabo siguiendo esta premisa, aunque se establecieron diferentes condiciones o se introdujeron variaciones en el procedimiento. Al utilizar disoluciones cercanas a la saturación, se obtuvo una mayor cantidad de cristales con hábitos más definidos. Por esta razón, se optó por utilizar este sistema.

### II.1.3 Estrategias de síntesis

A pesar de lograr obtener cristales al utilizar soluciones saturadas, no se logró obtener cristales con la estructura de la langbeinita. Por lo tanto, se decidió acidificar la solución madre, ya que se sabe que el crecimiento de ciertos cristales ocurre cuando esta alcanza un pH específico.

Es importante destacar que el proceso de acidificación debe llevarse a cabo de manera precisa y cautelosa, ya que un pH extremadamente bajo puede inhibir la cristalización o favorecer la formación de compuestos indeseables. Para realizar la acidificación de los compuestos, se utilizan pipetas para agregar el ácido de forma controlada y gradual mientras se mezcla la disolución, al mismo tiempo que se mide el pH de la muestra con un pHmetro. Después de agregar el ácido y alcanzar el pH deseado, se permite que la disolución continúe mezclándose durante un período de unas horas y posteriormente se introduce en la estufa para el proceso subsiguiente.

En este estudio, se emplearon ácido clorhídrico y ácido sulfúrico con concentraciones normales de 0.1N y 0.05N, respectivamente, como agentes acidificantes. La normalidad (N) se emplea en reacciones químicas en las cuales las sustancias reaccionan en proporciones estequiométricas específicas, lo que permite determinar la cantidad de sustancia necesaria para reaccionar completamente con otras sustancias en la misma proporción.

En la sección de resultados, se presentan diversos crecimientos realizados para diferentes valores de pH, junto con los correspondientes resultados obtenidos en cada caso.

Debido a los resultados poco favorables obtenidos al acidificar las disoluciones, se descartó esta estrategia como vía de estudio. Por ende, se planteó la posibilidad de que la formación de langbeinitas requiriera un tiempo de evaporación más prolongado. Para lograr este objetivo, se colocó un tapón con una perforación muy pequeña en el matraz erlenmeyer, que contenía la solución madre, antes de introducirla en la estufa (Fig. 9).



**Figura 9:** Disolución sellada con un tapón, perforado, dentro de la estufa a 85°C.

Sin embargo, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, ya que el tiempo de evaporación se extendió durante más de tres semanas y los cristales formados no correspondían a langbeinitas. Ante esta situación, se procedió a continuar investigando otras alternativas y enfoques.

Las estufas, a pesar de mantener una temperatura fija preestablecida según las necesidades, presentan gradientes de temperatura en su interior. Se ha comprobado que existen diferencias de entre 2 y 3°C en distintas áreas de la estufa. Para abordar esta variación y asegurarnos de que la temperatura de evaporación no era el problema, se utilizó un baño María de glicerina ubicado dentro de la estufa. Con el propósito de conseguir la homogeneización de la temperatura en el entorno de la disolución.

Aunque los resultados no evidenciaron una mejora significativa, este método de homogeneización de la temperatura sí cumplía su función y se siguió utilizando en los casos en los que era factible.

Durante el proceso de síntesis de las langbeinitas mediante evaporación isoterma, es importante considerar el principio de Le Chatelier, el cual nos proporciona un marco conceptual para comprender cómo los sistemas en equilibrio responden a cambios externos. Según este principio, cuando se altera un sistema en equilibrio, este tiende a contrarrestar el cambio y restablecer el equilibrio.

En el caso específico del efecto del ion común en la solubilidad, el principio de Le Chatelier nos indica que la presencia de iones comunes en las disoluciones puede desplazar el equilibrio químico en dirección a la formación de precipitados o sólidos. En otras palabras, cuando hay un ion común presente, se reduce la solubilidad de los compuestos necesarios para la formación de las langbeinitas, ya que se favorece la formación de productos sólidos.

En consecuencia, al mezclar las disoluciones que contenían los solutos necesarios para la síntesis de las langbeinitas, se observó que la reacción resultante era endotérmica, es decir, absorbía calor del entorno. Esto puede atribuirse al hecho de que, debido al efecto del ion común ( $(SO_4)^{2-}$ ), la solubilidad de los compuestos disminuye, lo que requiere un aporte adicional de energía térmica para promover la formación de los productos deseados.

Con el fin de superar este desafío, se decidió incrementar la temperatura en 5°C durante la preparación de la disolución madre. Mediante esta medida, respaldada por la verificación experimental de la cantidad de energía térmica absorbida por la reacción, se suministra una



mayor cantidad de energía térmica al sistema. Además, la agitación de la disolución garantiza una distribución homogénea de la temperatura y mejora el contacto entre los reactivos, favoreciendo así la compensación de los requerimientos energéticos de la reacción y forzando que esta ocurra a la temperatura deseada.

De esta manera, al considerar el principio de Le Chatelier en el contexto del efecto del ion común, se puede comprender cómo la presencia de iones comunes afecta la solubilidad y, por ende, la síntesis de las langbeinitas.

A pesar de haber implementado todas las medidas descritas anteriormente, lamentablemente no se logró obtener las langbeinitas deseadas. Se identificó una deficiencia recurrente en todos los compuestos sintetizados. Mediante pruebas de análisis de monocristal y polvo, se pudo comprobar que faltaba la presencia de un sulfato correspondiente al compuesto bivalente. En otras palabras, se encontraron compuestos con la siguiente estructura:  $K_2Ni(SO_4)_2$  o  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ , para todas las combinaciones posibles.

#### II.1.4 Evaporación isoterma bajo aplicación de campo eléctrico.



**Figura 10:** Montaje de placas petri para crecimiento bajo campo eléctrico.

Para llevar a cabo el crecimiento de cristales bajo un campo eléctrico, se recubrieron las tapas y bases de varias placas de Petri con papel de cobre adhesivo (ver Anexo VI.1 Fig.25), pues la evaporación se produce lentamente a través de los bordes de la tapa, placa de Petri no se cierra herméticamente. Estas placas fueron conectadas hasta a tres fuentes de voltaje mientras estaban introducidas en la estufa, Fig.10. Una de las fuentes tenía la capacidad de aplicar desde 30 hasta 60 V, las otras dos tenían voltajes fijos de 150 o 200 V. La aplicación de este voltaje entre las dos tapas general la aparición de un campo eléctrico perpendicular a las tapas entre las misma.

El enfoque general consistió en aplicar inicialmente los voltajes extremos y posteriormente realizar el estudio utilizando voltajes intermedios. De esta manera, se puede investigar el efecto del campo eléctrico en el crecimiento cristalino durante la evaporación isoterma de las disoluciones cuando se aplican voltajes de 30, 60, 150 y 200V.

## II.2 Extracción de cristales.



**Figura 11:** Cristalizador conteniendo cristales de  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  recién extraído de la estufa .

Una vez que las soluciones se han evaporado por completo, se observan únicamente cristales y/o residuos del soluto, Fig.11. A continuación, se procede a retirar los recipientes de la estufa de manera cuidadosa. Luego, se seleccionan varios instrumentos que facilitarán la extracción de los cristales del recipiente correspondiente, Fig.12.



**Figura 12:** Material empleado para la extracción de los cristales. Se emplea agua bidestilada, pinzas de metal, papel de filtro, lupa, microscopio y un recipiente para almacenar y clasificar las muestras.

Por lo general, se utiliza agua bidestilada para realizar un lavado suave de los cristales, ya que son solubles en agua, lo que permite su extracción. Mediante el uso de unas pinzas, se seleccionan cuidadosamente los cristales, asegurándose de que estén libres de cualquier resto de soluto no cristalizado, y se colocan sobre papel de filtro para que se sequen. Posteriormente, se examinan los cristales bajo una lupa y posteriormente bajo un microscopio, con el objetivo de identificar posibles patrones o características de interés.



A continuación, los cristales se clasifican, se almacenan en recipientes apropiados y se etiquetan para su posterior análisis utilizando la técnica de difracción de rayos X de monocristal o polvo. Esta técnica permitirá obtener información más detallada sobre la estructura cristalina de los mismos.

Los resultados obtenidos de los cristales mediante el análisis proporcionan los parámetros característicos del cristal, los cuales se ajustan al grupo espacial correspondiente. Sin embargo, es importante señalar que estos resultados no proporcionan información precisa sobre la composición química del cristal. Para determinar la estructura química con exactitud, se requiere realizar una resolución estructural del monocristal específico.



**Figura 13:** Cristales de  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$  tras extraerse del recipiente de crecimiento.

A partir de este análisis de los resultados, se realiza una evaluación detallada y se plantean posibles modificaciones en los procedimientos de síntesis posteriores.

## II.3 Caracterización por difracción de rayos X.

### II.3.1 Difracción de monocristal versus difracción de polvo

Los experimentos de difracción de rayos X (DRX) se utilizan para analizar muestras cristalinas, ya sean monocristalinas o en forma de polvo. En el caso de las muestras monocristalinas, es posible determinar la estructura cristalina de manera absoluta. Mediante la difracción de rayos X, se pueden obtener datos que revelan las posiciones atómicas, lo que permite conocer las longitudes y ángulos de enlace de las moléculas que componen el cristal.

Esta técnica de difracción de rayos X es no destructiva y proporciona información sobre la estructura dentro de un solo cristal. Sin embargo, es importante tener en cuenta que este cristal no necesariamente representa la mayor parte del material en estudio. Por lo tanto, se requiere el uso de métodos adicionales de caracterización para probar la identidad, pureza, determinación de mezcla de fases, morfología y cristalinidad del compuesto en muestras policristalinas.

En el caso de muestras que no son monocristales, se puede recurrir a la difracción de polvo. Sin embargo, obtener resultados de alta resolución en la estructura cristalina mediante la difracción de polvo es mucho más difícil si no se dispone de modelos estructurales previos.

Para determinar la estructura cristalina de un compuesto, es necesario definir su celda unidad, que es el volumen más pequeño que contiene una repetición de la estructura cristalina”

y su grupo espacial. La celda unidad se describe como una “caja tridimensional con longitudes  $a$ ,  $b$  y  $c$ , y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  (o vectores  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$ ). Dependiendo de la relación entre estos parámetros, se distinguen siete sistemas cristalinos.

La celda unidad permite describir el contenido de un cristal utilizando las coordenadas de unos pocos átomos o moléculas (unidad asimétrica), que se completan aplicando operaciones de simetría definidas por el grupo espacial. Repitiendo la celda unidad en el espacio, se puede generar una representación tridimensional del sólido, que se conoce como red directa. El grupo espacial, que determina la simetría completa del cristal, se basa en el tipo de red (redes de Bravais) que puede ser primitiva, centrada en el cuerpo, en las caras o en una clase cristalina o grupo puntual de simetría.

Para llevar a cabo experimentos de difracción de rayos X, es necesario utilizar longitudes de onda en el rango de los Ångstroms, que coinciden con las distancias de enlace típicas y las distancias entre diferentes planos cristalográficos paralelos en cualquier red cristalina, conocidos como  $d_{hkl}$ . Estos planos interceptan los ejes ( $x$ ,  $y$ ,  $z$  en las direcciones  $a$ ,  $b$  y  $c$ ) de la red, y se les asignan índices de Miller  $h$ ,  $k$  y  $l$ , que son los inversos de las longitudes de intercepción correspondientes.

Cuando los rayos X inciden en los cristales, interactúan de manera elástica con los electrones que rodean los átomos, organizados en una red tridimensional. Esto produce rayos dispersados que experimentan interferencias constructivas y destructivas, generando un patrón de difracción característico. Los máximos en el diagrama de difracción de una muestra cristalina corresponden a máximos de la función  $I(H)$ , donde  $H = (s - s_0)/\lambda$ , y  $s$  y  $s_0$  son vectores unitarios en las direcciones de dispersión e incidente, respectivamente.

Este patrón de intensidades también forma una red periódica conocida como “red recíproca”, definida por los vectores  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  y  $\mathbf{c}^*$ . Cualquier vector de la red recíproca puede expresarse como  $\mathbf{H} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$ , donde  $|\mathbf{H}| = 1 / d_{hkl}$ . Para que se cumpla la condición de máximo de difracción en las tres direcciones del espacio, deben satisfacerse las tres ecuaciones de Laue, (7).

$$[\mathbf{H} \cdot \mathbf{a} = h], [\mathbf{H} \cdot \mathbf{b} = k], [\mathbf{H} \cdot \mathbf{c} = l] \quad (7)$$

Las condiciones de Laue se cumplen cuando el vector  $\mathbf{H}$  es un vector de la red recíproca. En estas condiciones de máximo, y utilizando las relaciones mencionadas anteriormente, se obtiene:

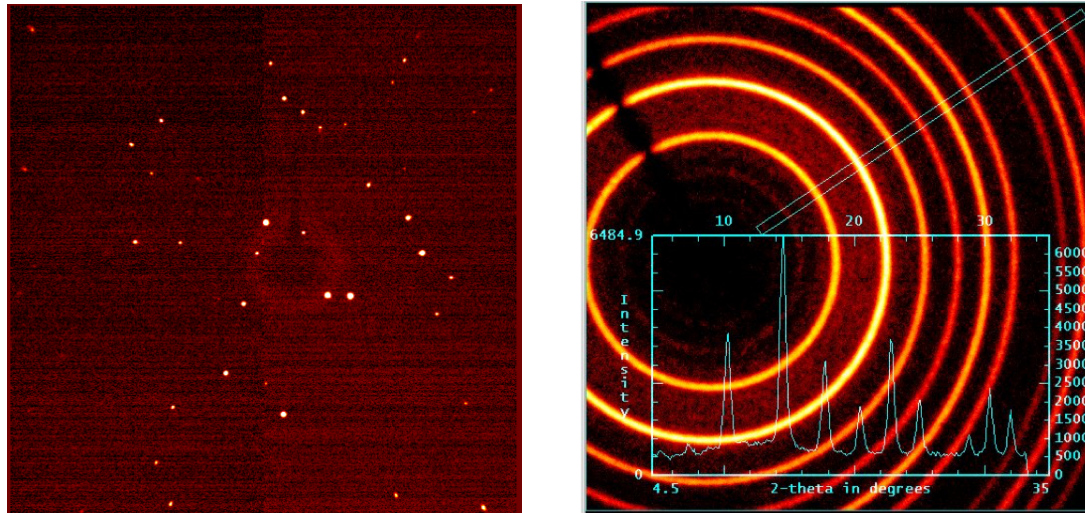
$$|H| = \frac{2 \operatorname{sen}(\theta_{hkl})}{\lambda} = \frac{|(s - s_0)|}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (8)$$

Esta es conocida como la Ley de Bragg y puede expresarse de manera convencional como:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}(\theta_{hkl}) \quad (9)$$

Una muestra policristalina está compuesta por muchos cristales pequeños (con tamaños entre  $10^{-7}$  y  $10^{-4}$  metros) que adoptan aleatoriamente todas las orientaciones posibles. Algunos de estos cristales tendrán ciertos planos  $hkl$  orientados de manera coincidente con el ángulo de Bragg para la reflexión. Todos los planos con un espaciado  $d_{hkl}$  determinado difractan a un ángulo  $2\theta$  con respecto al haz incidente, lo que resulta en rayos difractados que se encuentran en un cono de semiángulo  $2\theta$  en relación con el haz incidente. Para cada conjunto de planos, se produce una difracción a un ángulo de Bragg diferente, generando una serie de conos de difracción.

Cuando estos conos de difracción se interceptan con un detector perpendicular a su generatriz, se forma un patrón de círculos concéntricos llamado diagrama de anillos. Para analizar este patrón, se puede realizar una representación unidimensional llamada difractograma, donde se integra la intensidad de cada anillo y se representa dicha intensidad integrada en función del ángulo de Bragg. La medición de difractogramas de polvo es mucho más rápida que la recolección de intensidades en un monocristal, lo que los hace muy útiles para mediciones en tiempo real (Fig. 14).



**Figura 14:** A la izquierda, se puede observar un patrón de difracción característico de un solo cristal, mientras que a la derecha se presenta una muestra de polvo.  
 MyJoVE Corporations. (2023). Internet, [26].

En las muestras de polvo los rayos X interactúan con muchos cristales pequeños en orientaciones al azar. Por lo tanto, en lugar de ver manchas, un patrón de difracción circular se observa

En la técnica de difracción de rayos X (DRX), el patrón de difracción obtenido representa la densidad electrónica debido a los átomos y enlaces presentes en el cristal. En la imagen izquierda de la Fig.14 se muestra un patrón de difracción típico para un solo cristal, donde se pueden observar puntos en lugar de líneas como en el experimento de la doble rendija. Estos "puntos" son en realidad secciones bidimensionales de esferas tridimensionales. Los cristalógrafos utilizan programas de computadora para integrar estos puntos y determinar la forma y la intensidad de los rayos X difractados.

En el caso de una muestra de polvo, los rayos X interactúan con muchos cristales pequeños en orientaciones aleatorias. Como resultado, en lugar de puntos individuales, se observa un patrón de difracción circular, como se muestra en la imagen derecha en la Fig. 14. Las intensidades de los círculos de difracción se trazan en función de los ángulos entre el anillo y el eje del haz (denotado como  $2\theta$ ) para obtener un patrón de polvo bidimensional.

### **II.3.2 Montaje de la muestra y condiciones experimentales de la difracción**

La difracción de rayos X (DRX) monocristalina y la DRX de polvo comparten configuraciones instrumentales similares. En el caso de la DRX monocristalina, un cristal se monta (por ejemplo, utilizando aceite paratone como adhesivo) en la cabeza de un goniómetro y se centra en el haz de rayos X. Por otro lado, en la DRX de polvo, la muestra policristalina se muele hasta obtener un polvo fino y se monta en una placa.

En ambos casos, ya sea con una muestra monocristalina o policristalina, se irradia la muestra con rayos X y los rayos X difractados inciden en un detector. Tanto la muestra como el detector o la fuente pueden girar para capturar haces difractados en todas las direcciones posibles. Esta configuración permite obtener información sobre la estructura cristalina y la disposición atómica en la muestra, ya sea en forma de un único cristal o en una muestra policristalina en polvo.

Todas las medidas de difracción se llevaron a cabo en las instalaciones del SEGAI (Servicios Generales de Apoyo a la Investigación) de la Universidad de La Laguna, específicamente en el SIDIX (Servicio Integrado de Difracción de Rayos X), Fig.15.



**Figura 15:** Servicio integrado de difracción de rayos X de la ULL, (2023). SEGAI, [27]

### III Análisis de los Resultados y discusión

The results section provides a detailed description of the process for identifying the phases of a compound. The obtained results from X-ray diffraction tests are presented and analyzed for both powder and single-crystal samples. Additionally, some of the obtained crystalline samples are showcased, and the results are discussed.

Of particular note are the results obtained for the compound  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Despite not obtaining the expected compound, changes in the lattice parameters were observed, which is of particular relevance.

---

## Resumen

---

### III.1 Identificación de fases

La base de datos empleada para investigar posibles fases de monosulfatos, sulfatos dobles y triples que podrían obtenerse mediante síntesis fue la Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), la cual almacena información sobre las estructuras cristalinas de compuestos inorgánicos y minerales [28]. Se llevó a cabo una búsqueda de compuestos que contengan los átomos S y O, así como los metales alcalinos K y Rb, el amonio  $NH_4$  y los metales divalentes Ni y Mg.



Los archivos CIF de los compuestos con diferentes tipos estructurales fueron guardados.

Las siglas CIF se refieren al Archivo de Información Cristalográfica (Crystallographic Information File, en inglés), un estándar desarrollado por la IUCr (Unión Internacional de Cristalografía) para la comunicación de datos científicos [29]. Un archivo CIF no se limita únicamente a la información cristalográfica, sino que generalmente consta de varias secciones. Estas secciones incluyen el título del trabajo, los nombres de los autores, un resumen (abstract) y comentarios adicionales. Además, se incluyen los parámetros de la celda unidad, como las longitudes de los lados (a, b, c), los ángulos entre ellos ( $\alpha, \beta, \gamma$ ), la simetría dada por el grupo espacial y las posiciones atómicas de los átomos que conforman la unidad asimétrica.

Los monocristales se identifican directamente comparando los valores de la celda obtenida con el difractómetro de monocristal, utilizando el procedimiento descrito en la sección II.3, en concordancia con la información proporcionada en el archivo CIF del compuesto objetivo.

Con el fin de comparar los difractogramas de las muestras policristalinas, es posible simular las posiciones de los picos y sus intensidades. Para llevar a cabo esta simulación, se utiliza el software FullProf [30], el cual lee directamente el archivo CIF y genera un archivo .pqr donde se introducen otros datos, como la longitud de onda de la radiación empleada y los parámetros del perfil. Mediante un proceso casi automático, se obtiene el difractograma simulado (calculado)  $y_c(2\theta_i)$  en cada ángulo  $2\theta_i$ . Dicho ángulo  $2\theta_i$  corresponde a la suma de las contribuciones de todas las reflexiones vecinas en las posiciones  $2\theta_j$ , donde  $\theta_j$  representa el ángulo de Bragg de la reflexión j. Esta contribución se calcula de acuerdo con la siguiente fórmula [31]:

$$y_c(2\theta_i) = \sum_j I_{cj} \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) \quad (10)$$

Las posiciones de Bragg, denotadas como  $2\theta_j$ , están relacionadas con los espaciados interplanares  $d_{hkl}$ , los cuales se calculan utilizando los parámetros de celda proporcionados en el archivo CIF correspondiente al sistema cristalino en cuestión.

En el análisis de los perfiles de difracción, la función de perfil  $\Omega$  más ampliamente utilizada es la función de pseudo-Voigt. Esta función se compone de una combinación lineal entre una función gaussiana y una función lorentziana.

$$\Omega(2\theta, \beta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta) G(2\theta) \quad (11)$$

Para la función de perfil mencionada, la anchura  $\beta$  puede expresarse en términos de las anchuras gaussiana y lorentziana [31]. En el programa FullProf, utilizado para la simulación, se disponen de parámetros de perfil propios que pueden ser ajustados según sea necesario.

Las áreas de los picos generados con dicho perfil, normalizados unitariamente y multiplicados por el área  $I_{cj}$  de cada reflexión j, se calcularán a partir de los factores de estructura de la fase cristalina que se desea simular. Esto se debe a que la intensidad  $I(\mathbf{H}) \approx cte |F(\mathbf{H})|^2$ . El factor de estructura está relacionado con las posiciones atómicas (representadas por vectores de posición  $r_i$  con coordenadas x, y, z para cada átomo), el vector de red recíproca  $\mathbf{H}$  (determinado por los índices h, k y l) y los factores de forma atómica  $f_i(2\theta)$  [32].

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{i=1}^N f_i(2\theta) e^{2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r}_i)} \quad (12)$$

En la Fig.27 (ver Anexo VI.1 ) se presentan los tipos estructurales, grupos espaciales, números de fórmulas químicas en la celda unidad ( $Z$ ) y los parámetros de red de todos los compuestos encontrados en la Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), cuyos difractogramas han sido simulados.

Compuesto	Tipo Estructural	Grupo Espacial	Z	Parámetros de red (a,b,c)
$K_2(SO_4)$	$K_2(SO_4)$	Pnam	4	7.476(3) 10.071(4) 5.763(2)
$Rb_2(SO_4)$	$K_2(SO_4)$	Pnam	4	7.820(1) 10.441(2) 5.763(1)
$(NH_4)_2(SO_4)$	$K_2(SO_4)$	Pnam	4	7.733(2) 10.588(3) 5.992(4)
$Mg(SO_4)$	$CuSO_4$	Pnma	4	8.5787(8) 6.6953(6) 4.7438(3)
$Ni(SO_4) \cdot H_2O$	$MgSO_4 \cdot H_2O$	C12/c1	4	6.8290(10) 7.6047(10) 7.4626(10)
$Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	C12/c1	8	9.880(3) 7.228(2) 24.1300(30)
$Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$	$Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$	$P4_12_12$	4	6.780(1) 6.780(1) 18.2850(20)
$Ni(SO_4) \cdot 7H_2O$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$P2_12_12_1$	4	6.706(3) 11.796(6) 11.949(6)
$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	C12/m1	4	11.769(2) 9.539(2) 9.889(2)
$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	I12/c1	8	11.780(2) 9.486(2) 19.730(4)
$(NH_4)_2(Mg \cdot 6(H_2O))(SO_4)_2$	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$P12_1/a1$	2	9.316(3) 12.596(6) 6.198(2)
$K_2(Mg \cdot 6H_2O)(SO_4)_2$	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$P12_1/a1$	2	9.0954(3) 12.2484(5) 6.1335(3)
$Rb_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$P12_1/a1$	2	9.230(1) 12.488(2) 6.228(1)
$K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$P12_1/c1$	2	6.1310(7) 12.1863(14) 9.0076(10)
$Rb_2(Ni \cdot 6(H_2O))(SO_4)_2$	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$P12_1/a1$	2	9.131 12.41 6.221
$K_2Mg_2(SO_4)_3$	$K_2Mg_2(SO_4)_3$	$P2_13$	4	9.8949(1)
$(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$	$K_2Mg_2(SO_4)_3$	$P2_13$	4	9.99(1)
$Rb_2Mg_2(SO_4)_3$	$K_2Mg_2(SO_4)_3$	$P2_13$	4	9.9789(2)
$K_2Ni_2(SO_4)_3$ $K_2Mg_2(SO_4)_3$	$K_2Mg_2(SO_4)_3$	$P2_13$	4	9.843

**Tabla 1:** Compuestos encontrados en la ICSD.

### III.2 Difracción de monocristal.

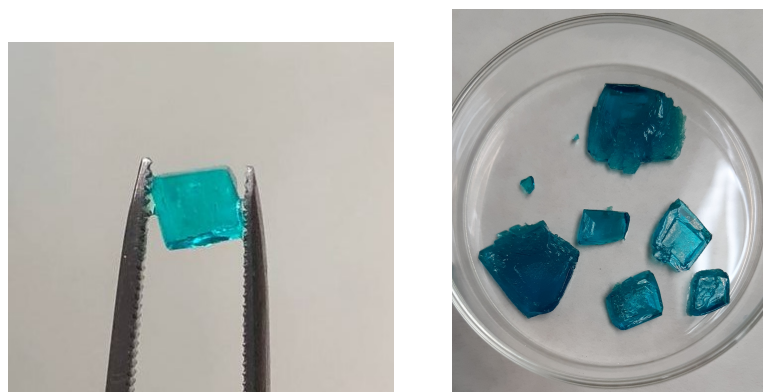
Durante la sección de metodología, se llevaron a cabo experimentos utilizando disoluciones subsaturadas como punto de partida. Sin embargo, los resultados iniciales prácticamente no produjeron cristales, sino soluto precipitado y sólido. Solo en el caso del compuesto subsaturado se obtuvieron algunos cristales, cuyos resultados se detallan en la tabla 2. A partir de estos resultados, se decidió aumentar la concentración del soluto en las disoluciones reduciendo el volumen del disolvente empleado.

La reducción del volumen y el aumento de la concentración de los solutos facilitaron el crecimiento de los cristales (Figs. 16 y 17). Sin embargo, se observó que estos cristales no correspondían a la estructura de las langbeinitas, ya que faltaba un ion sulfato asociado al catión bivalente. Tras consultar con expertos en química, se llegó a un consenso de que la acidificación de la solución podría promover la adhesión del ion sulfato mencionado anteriormente.

Compuesto	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å <sup>3</sup> )	Método	T(°C)
KMg	6.1278(4)	12.2465(5)	9.0848(2)	104.860(4)	658.96(5)	Sub/A	85°C
NHNi	6.2001(2)	12.4656(3)	9.1876(4)	106.940(4)	679.28(4)	Sat/A	85°C
NHNi	6.2331(3)	12.4582(6)	9.1786(5)	106.906(6)	681.94(6)	Sat/A	75°C
KNi	6.1264(9)	12.1801(4)	8.9940(3)	105.043(6)	648.134(9)	Sat/A	85°C
KNi	6.1300(3)	12.1863(6)	8.9914(5)	105.008(5)	648.77(6)	Sat/A	75°C
NHMg	6.2034(2)	12.6054(4)	9.3154(3)	107.121(4)	696.16(4)	Sat/A	75°C
RbNi	6.230(7)	12.446(13)	9.10(3)	106.2(2)	677.58(1)	Sat/A	75°C

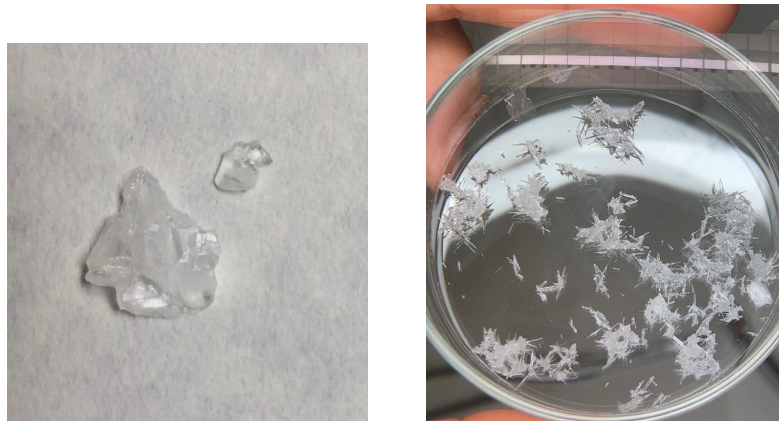
**Tabla 2:** Resultados obtenidos mediante el crecimiento por evaporación isoterma sin adición de ácido y sin considerar el efecto del ión común. Se utiliza la notación “Sub” y “Sat” para indicar las soluciones subsaturadas y saturadas, respectivamente. Las letras A o B se refieren a los métodos utilizados para preparar las disoluciones, los cuales se explican en el apartado (II.1.2).

Se realizaron pruebas utilizando tanto HCl 0.1 N como  $H_2SO_4$  0.05 N, pero en general se observó que después de comenzar las pruebas con ácido, la cantidad de cristales obtenidos fue menor en comparación con los experimentos sin ácido. Los resultados de los experimentos que produjeron cristales satisfactorios se encuentran registrados en la tabla [3]. Sin embargo, a pesar de estos resultados, se concluyó que las langbeinitas seguían sin formarse debido a la falta del ion sulfato mencionado previamente.



**Figura 16:** Muestras de  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (izquierda) y de  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  a 200V (derecha) ambas obtenidas a 85°C.





**Figura 17:** Muestras de  $Rb_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (izquierda) y de  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (derecha) ambas obtenidas a  $85^\circ C$ .

Compuesto	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å <sup>3</sup> )	Método	T(°C)	pH
NHNi	6.2345(2)	12.4580(6)	9.1761(3)	106.896(4)	681.94(4)	Sat/A	75°C	3.84
RbMg	6.22067(18)	12.4793(3)	9.2277(3)	105.998(3)	688.60(3)	Sat/A	75°C	5.10
RbNi	6.2211(3)	12.4193(6)	9.1391(5)	106.026(5)	678.66(6)	Sat/A	75°C	4.10

**Tabla 3:** Resultados obtenidos mediante el crecimiento por evaporación isoterma con adición de ácido HCl a una concentración de 0.01N, sin considerar el efecto del ión común. Se registra el pH final de la disolución antes de su introducción en la estufa. Se utiliza la notación “Sub” y “Sat” para denotar las soluciones subsaturadas y saturadas, respectivamente. Las letras A o B indican los métodos utilizados para preparar las disoluciones, los cuales fueron explicados en el apartado (II.1.2).

Una vez finalizadas las pruebas de acidificación de la solución, se procedió a realizar otro procedimiento. Se consideró el efecto del ion común y se llevó a cabo una comprobación experimental para determinar si las soluciones estudiadas desencadenaban reacciones endotérmicas. Teniendo en cuenta este resultado, se realizaron crecimientos tanto bajo campo eléctrico como sin él. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.

En relación al compuesto  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KMg\* ver en tabla [??]) no se ha encontrado ninguna celda similar. Si hacemos una nueva búsqueda con los parámetros  $a = 11.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.5 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.5 \text{ \AA}$  y  $\beta = 120^\circ$  con una tolerancia del 10%, no encontramos ningún compuesto con una estequiometría y motivos estructurales adecuados. Sin embargo si buscamos la celda hexagonal  $a = b = 11.5 \text{ \AA}$  y  $\beta = 120^\circ$ , encontramos un sulfato de lantano nonahidratado  $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  con la celda  $a = 11.009(20) \text{ \AA}$   $c = 8.076(20) \text{ \AA}$  y  $\beta = 120^\circ$ . Esto nos hace pensar que podemos tener un nuevo sulfato doble con mayor hidratación que la esperada y que deriva en una estructura similar, sin embargo, necesitaríamos dos átomos de K y dos de Mg para compensar las cargas de los sulfatos. Finalmente encontramos en la base de datos de la ICSD que el compuesto  $Na_{1.54}K_{0.22}Ca_{0.09}Cu_{0.01}Mg_{0.01}SO_4$ , tiene la fase  $\alpha$  del  $K_2SO_4$ , que es hexagonal con parámetros  $a = 5.9 = b = 5.9 \text{ \AA}$   $c = 8.11 \text{ \AA}$  y  $\beta = 120^\circ$  (los parámetros a y b serían la mitad de los correspondientes a la fase anterior). Esto hace que pensemos en que se ha formado un sulfato de potasio magnesio desordenado que respondería a la fórmula  $K_{1.75}Mg_{0.125}SO_4$ . Entonces, aunque todavía no se ha conseguido la estructura de la langbeinita, este cristal podría ser muy interesante ya que no está hidratado y no aparece descrito en la bibliografía. Pensemos que tendríamos un cristal con una estructura característica por su superconductividad iónica a temperatura ambiente [33].

Compuesto	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å <sup>3</sup> )	Método	T(°C)
NHMg_C1	6.2055(3)	12.6054(4)	9.3154(3)	107.121(4)	696.16(4)	Sat/B	85°C
NHMg_C2			ESTUFA			Sat/B	85°C
NHMg_30V	7.7813(2)	10.6308(5)	9.3209(4)	107.069(5)	696.51(5)	Sat/B	85°C
NHMg_60V			ESTUFA			Sat/B	85°C
NHMg_150V			ESTUFA			Sat/B	85°C
NHMg_200V	6.2019(2)	12.6027(4)	9.3176(3)	107.114(4)	696.01(4)	Sat/B	85°C
KMg *	11.5797(11)	7.4830(4)	11.5952(10)	119.832(12)	871.60(12)	Sat/B	85°C
KMg_C						Sat/B	85°C
KMg_60V			ESTUFA			Sat/B	85°C
KMg_150V						Sat/B	85°C
NHNi	6.2357(2)	12.4614(3)	9.1768(2)	106.870(3)	682.40(3)	Sat/B	85°C
KNi_C	6.1373(15)	12.213(7)	9.005(4)	105.14(3)	650.3(3)	Sat/B	85°C
KNi_30V	6.1310(7)	12.1741(14)	8.9606(10)	104.815(3)	646.58(13)	Sat/B	85°C
KNi_200V	6.1318(2)	12.1951(4)	9.0060(3)	105.011(4)	650.46(4)	Sat/B	85°C
KNi_amb	6.1302(2)	12.1821(4)	9.0018(3)	105.049(4)	649.19(4)	Sat/B	Amb

**Tabla 4:** Resultados obtenidos mediante el crecimiento por evaporación isoterma sin adición de ácido, considerando el efecto del ión común y verificando el carácter endotérmico de las reacciones. La notación “Sub” y “Sat” se utiliza para indicar las soluciones subsaturadas y saturadas, respectivamente. Las letras A o B se refieren a los métodos utilizados para preparar las disoluciones, los cuales se explican en el apartado (II.1.2). La notación “Amb” indica un crecimiento a temperatura ambiente.

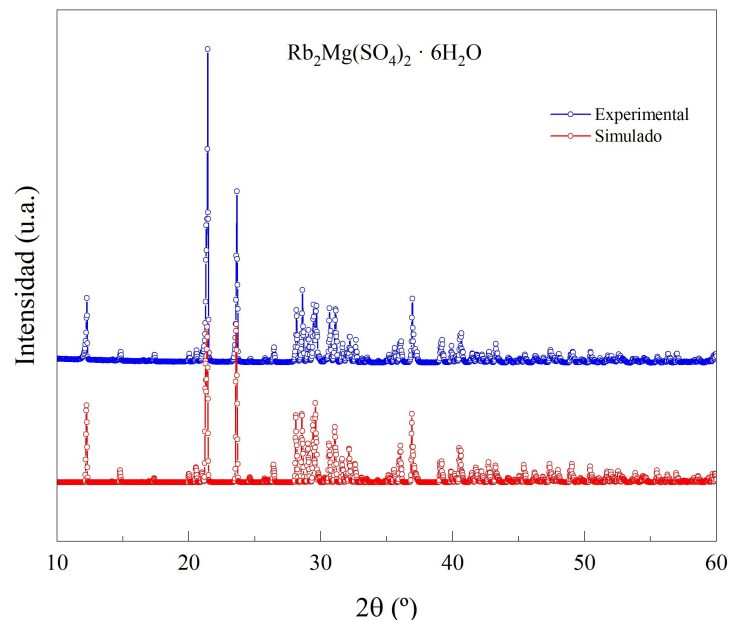
### III.3 Difracción de polvo.

En el caso de los policristales, se analizaron los difractogramas de todos los compuestos sintetizados, teniendo en cuenta en algunos casos las diferentes condiciones de síntesis. Cada fase cristalina se caracteriza por un difractograma único, lo que permite identificar diferentes fases mezcladas en un mismo difractograma. Esta capacidad es una ventaja de la difracción de polvo cristalino, y se buscaba identificar las langbeinitas deseadas, incluso si eran fases minoritarias.

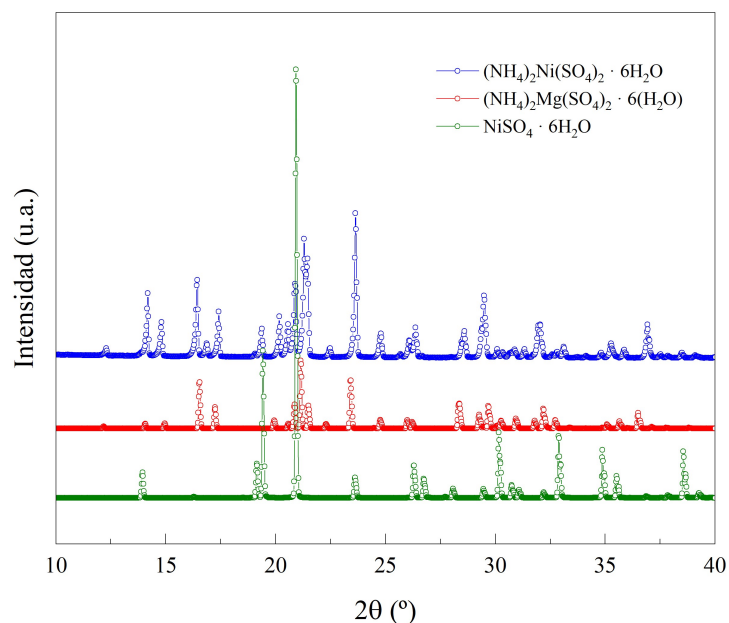
En las figuras 18 y 19 se presentan dos ejemplos de las fases encontradas. Los difractogramas experimentales se muestran en color azul, mientras que los simulados se representan en color rojo y verde. En el primer caso, se obtuvo únicamente una fase, mostrando una buena coincidencia entre el  $Rb_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  experimental y el simulado. En el segundo caso, el  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (azul) revela la presencia de dos posibles fases. Dado que este compuesto no se encuentra en las bases de datos, se simuló un compuesto isoestructural, el  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (rojo). Se puede observar que las posiciones de los picos coinciden, aunque las intensidades son más difíciles de identificar. Esto se debe a que las posiciones atómicas de ambos compuestos no coinciden exactamente debido a las diferencias en el radio iónico del Mg y del Ni, así como en su número atómico. Cabe recordar que las intensidades de difracción son proporcionales a los factores de estructura, los cuales dependen de las coordenadas atómicas y de los factores de forma atómica, que a su vez son proporcionales al número atómico, como se indica en la ecuación [12].

Sin embargo, quedan picos por identificar que coinciden con los del  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  (verde). Este compuesto, junto con el  $(NH_4)_2SO_4$ , es uno de los compuestos de partida para la síntesis. No se han encontrado fases con la estructura de langbeinita ni otros sulfatos dobles con diferentes grados de hidratación. Los restantes difractogramas también muestran la presencia de sulfato o una mezcla con sulfato de níquel. Suponemos que esto se debe a que hemos seleccionado monocristales del mismo tipo que los utilizados en la difracción de monocristal,

los cuales se han molido para realizar los experimentos de difracción de polvo. Por lo tanto, hemos obtenido resultados similares a los de la difracción de monocristal, excepto por las impurezas de sulfato de níquel, que también deben ser cristales azulados similares.



**Figura 18:** Difractograma experimental del  $Rb_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  en azul y simulación del mismo compuesto rojo.



**Figura 19:** Difractograma experimental del  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  en azul y simulación del  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  en rojo y del  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  en verde.

Para finalizar la verificación de si se trata efectivamente de estas fases con una mejor coincidencia en sus intensidades y sin presencia de otras impurezas, se llevó a cabo un refinamiento conocido como refinamiento de Le Bail de todos los difractogramas medidos. Aunque inicialmente no buscábamos analizar estas fases, este refinamiento proporciona una oportunidad para que los estudiantes se familiaricen con este tipo de refinamiento. Además, se puede considerar la posibilidad de volver a medir los compuestos cuyas estructuras cristalinas no están presentes en las bases de datos, con el objetivo de obtener difractogramas de mayor resolución. En ese caso, se realizarían refinamientos Rietveld [31], los cuales requieren información estructural detallada

(parámetros atómicos) que podrían refinarse utilizando compuestos isoestructurales existentes, con el propósito de obtener nuevas estructuras cristalinas y generar archivos CIF adicionales que contribuyan a enriquecer la base de datos ICSD y proporcionar información adicional a la comunidad científica internacional.

### III.3.1 Refinamientos Le Bail

La baja resolución de los difractogramas, caracterizados por tener poca estadística o ser incompletos, representó un desafío para refinar los parámetros atómicos al comparar las intensidades calculadas con las observadas experimentalmente. Este tipo de refinamiento se conoce como refinamientos Rietveld [31]. Por lo tanto, se utilizó el método de Le Bail [34] para refinar las intensidades del perfil completo. En este caso, la intensidad en el ciclo  $n + 1$ , representada como  $I_c^{n+1}(\mathbf{H})$  se calcula a partir de la intensidad del ciclo anterior siendo  $y(2\theta_i)$ , el subíndice o se refiere a observada,  $c$  a calculada y  $b$  a background:

$$I_c^{n+1}(\mathbf{H}) = \sum_i I_c^n(\mathbf{H})\Omega(2\theta_i) \left[ \frac{y_o^n(2\theta_i) - y_b^n(2\theta_i)}{y_c^n(2\theta_i) - y_b^n(2\theta_i)} \right] \quad (13)$$

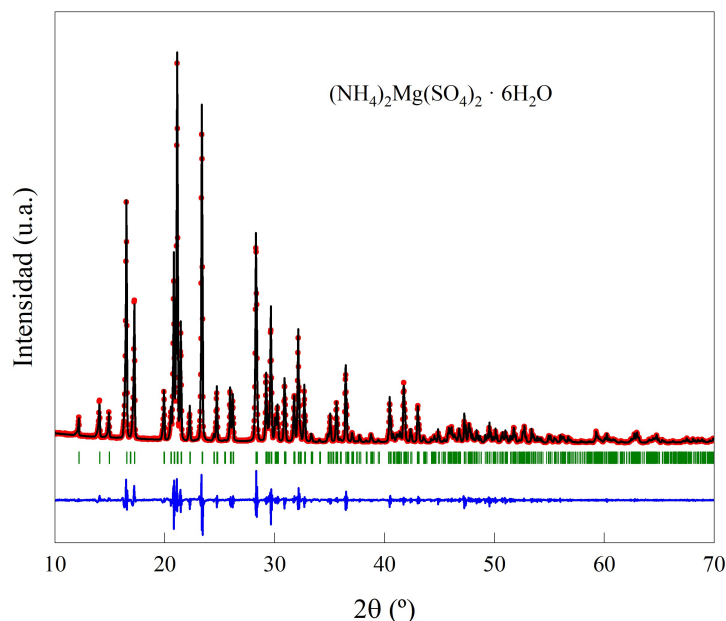
Por tanto, se necesita un primer valor de  $I_c^0(\mathbf{H})$  antes de iniciar el primer ciclo de refinamiento. Existe una instrucción en el programa FullProf que genera estas primeras intensidades, dibujando picos y calculando sus áreas en las reflexiones de Bragg determinadas por los parámetros de red iniciales, que seleccionamos de la base de datos. Calculamos el background (radiación difusa tanto de la muestra como de su entorno) mediante una interpolación lineal utilizando puntos en la base del difractograma.

El refinamiento por mínimos cuadrados es un proceso iterativo en el que se ajusta el difractograma calculado (valores de  $y_{ic}(2\theta)$ ) al observado o experimental ( $y_{io}(2\theta)$ ), siempre restando el background. Los parámetros que definen el modelo se refinan hasta alcanzar la convergencia, determinada por la ecuación (siguiente). Además, se puede utilizar una expresión similar con un factor de ponderación  $\omega_i$  [31].

$$S = \sum_{i=1}^N [y_o(2\theta_i) - y_c(2\theta_i)]^2 \quad (14)$$

donde el sumatorio se aplica a todos los puntos de los datos del patrón de difracción.

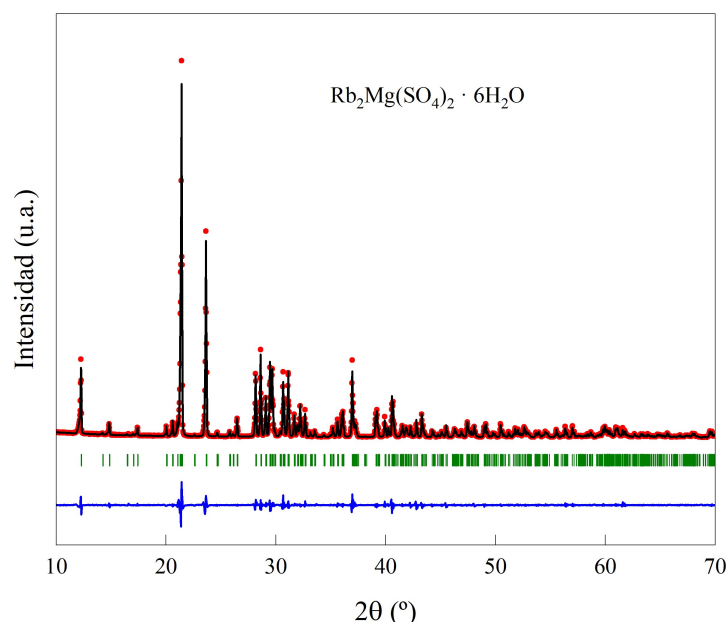
En las figuras [20, 21, 22] se presentan los resultados del refinamiento Le Bail para tres de las muestras estudiadas. En la figura 20 se muestra el refinamiento de del  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  a partir de los datos del mismo compuesto que se encontraron en la base de datos.



**Figura 20:** Refinamientos Le Bail del  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Los puntos rojos responden a los datos experimentales (u observados), las líneas negras al difractograma calculado, las barras azules son las reflexiones de Bragg y la curva azul marca la diferencia entre el difractograma observado y el calculado.

Aunque existen parámetros para indicar la bondad del ajuste, por simple inspección visual, observamos que el refinamiento es bueno, entonces aseguramos que se trata de la fase identificada y que el compuesto es puro.

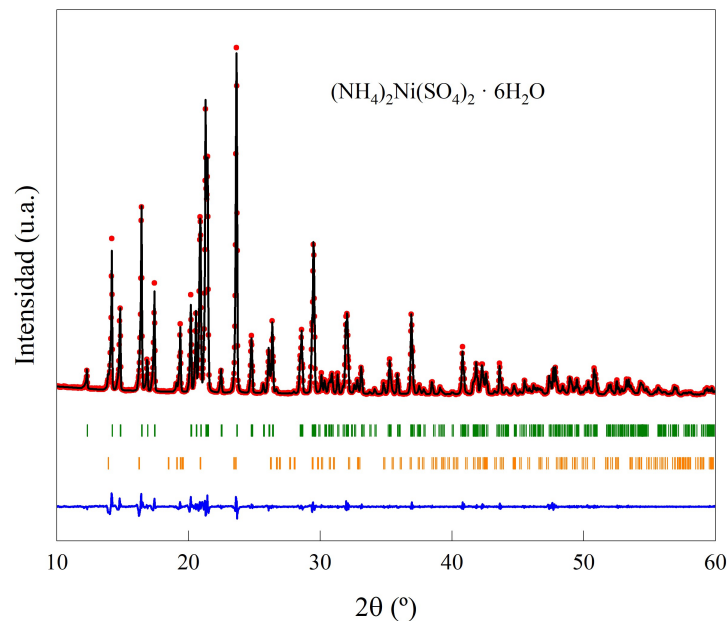
En la figura 21 se refinó el difractograma del  $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a partir de los datos del mismo compuesto que se encontró en la base de datos.



**Figura 21:** Refinamientos Le Bail del  $\text{Rb}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Los puntos rojos responden a los datos experimentales (u observados), las líneas negras al difractograma calculado, las barras azules son las reflexiones de Bragg y la curva azul marca la diferencia entre el difractograma observado y el calculado.

Por simple inspección visual, observamos que el refinamiento es bueno, entonces aseguramos que se trata de la fase identificada y que el compuesto es puro.

En la figura [22] se refinó el difractograma del  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  a partir de los datos del  $(NH_4)MgSO_4 \cdot 6H_2O$  y del  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ .



**Figura 22:** Refinamientos Le Bail del  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Los puntos rojos responden a los datos experimentales (u observados), las líneas negras al difractograma calculado, las barras azules son las reflexiones de Bragg y la curva azul marca la diferencia entre el difractograma observado y el calculado.

Por simple inspección visual, observamos que el refinamiento es satisfactorio. Se confirmó que se trata de una mezcla de fases y no se encontraron más fases mezcladas.

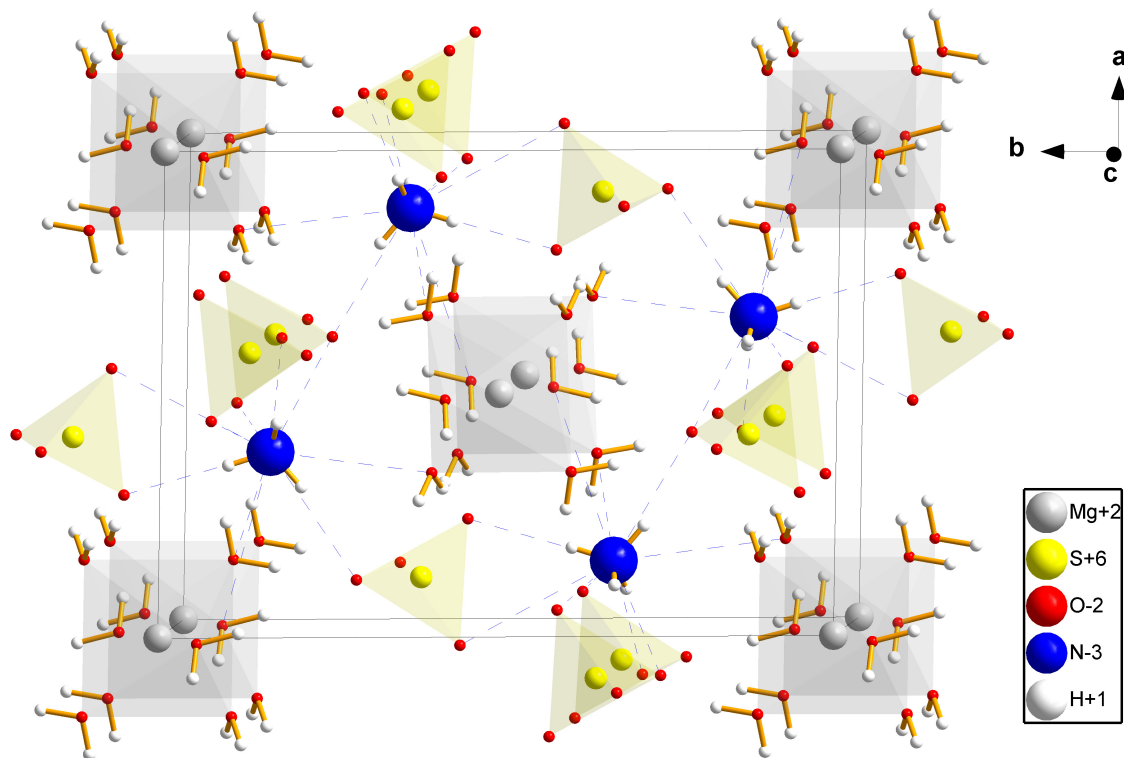
### III.3.2 Breve análisis estructural de las fases obtenidas

Por último, podemos comparar las dos estructuras correspondientes a las dos fases refinadas presentes en los compuestos sintetizados. Se han generado modelos utilizando el programa DIAMOND [35], basándose en los datos proporcionados por los archivos CIF del  $NH_4Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  y del  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  (Figuras 23 y 24, respectivamente). El motivo estructural común en ambas estructuras cristalinas es el poliedro octaédrico de coordinación del metal divalente (Mg en gris y Ni en azul claro), rodeado por 8 moléculas de agua, aisladas de los iones sulfato dibujados en amarillo. En la figura [23], se pueden observar los iones amonio (azul oscuro) que se encuentran entre los octaedros y los tetraedros.

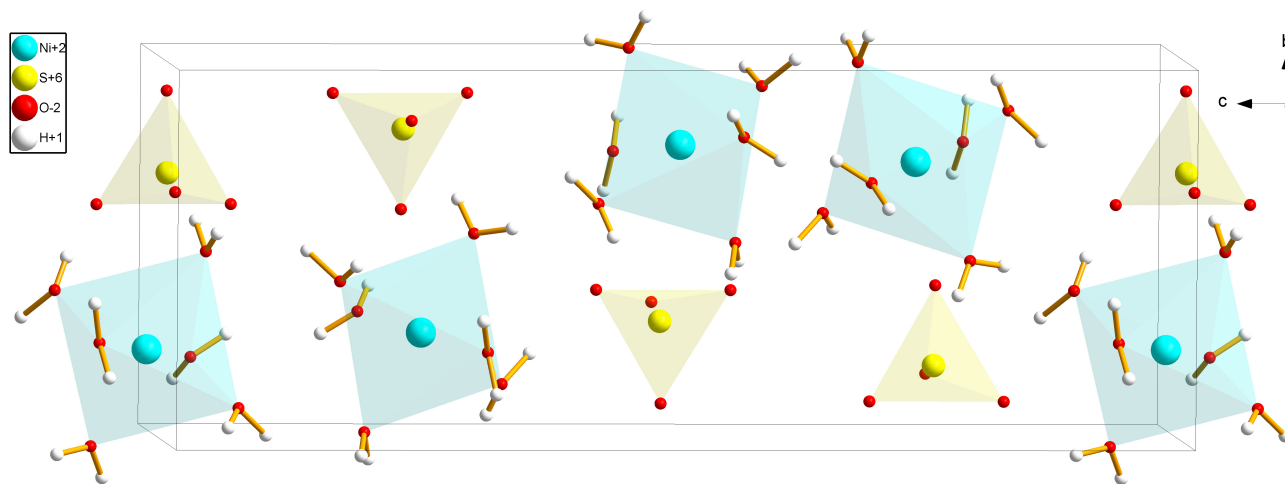
El análisis de ambas estructuras nos permite agregar más razones para explicar la dificultad de formación de las langbeinitas mediante evaporación lenta en disolución. Dada la facilidad con la que los metales divalentes se coordinan con las moléculas de agua en el disulfato y monosulfato, parece improbable la formación de un trisulfato anhidro en disolución. Tiene sentido que, con las relaciones molares utilizadas inicialmente, los compuestos resultantes sean un disulfato y un monosulfato. El trisulfato se formaría a partir de una relación molar 1:1 de ambos compuestos  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 + NiSO_4 \rightarrow (NH_4)_2Ni_2(SO_4)_3$ . Sin embargo, al realizar refinamientos Rietveld (que incluyen las coordenadas atómicas, pero sin refinar debido a la baja calidad de los difractogramas) [31], se observa que el sulfato de níquel hidratado aparece como un 10% de la mezcla total, mientras que ambos compuestos deberían estar presentes en una proporción del 50%. Esto se debe probablemente, como ya hemos mencionado, a que se seleccionaron principalmente cristalitas de sulfato doble hidratado para el molido y la difracción



de polvo cristalino.



**Figura 23:** Los puntos rojos responden a los datos experimentales (u observados), las líneas negras al difractograma calculado, las barras azules son las reflexiones de Bragg y la curva azul marca la diferencia entre el difractograma observado y el calculado.



**Figura 24:** Los puntos rojos responden a los datos experimentales (u observados), las líneas negras al difractograma calculado, las barras azules son las reflexiones de Bragg y la curva azul marca la diferencia entre el difractograma observado y el calculado.

## IV Conclusiones y perspectivas de futuro

La síntesis por evaporación isoterma de la familia de las langbeinitas  $A_2B_2(SO_4)_3$ , donde A: K y  $(NH_4)$  y B:  $Ni^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  no resultó un proceso sencillo y no se consiguieron cristales con las fases deseadas. Se emplearon diferentes estrategias de síntesis tales como trabajar con distintos grados de saturación a  $75^\circ\text{C}$  y  $85^\circ\text{C}$ , controlando el pH de la disolución teniendo en cuenta el efecto del ión común en la preparación de las soluciones. Tras realizar una caracterización mediante difracción de rayos X en polvo y monocristal, se obtuvieron cristales del tipo  $A_2B(SO_4)_2$  tales como:  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Siendo el denominador común de todos los cristales obtenidos la ausencia del compuesto con catión bivalente.

En relación al compuesto  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (KMg \*) se observó que al sintetizar dicho compuesto a  $85^\circ\text{C}$  se obtenían cambios significativos en sus parámetros de red ( $11.5797 \text{ \AA}$ ,  $7.4830 \text{ \AA}$ ,  $11.5952 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119,832^\circ$ ), no encontrándose en la base de datos ICSD ningún compuesto con estos parámetros de red.

En cuanto a la aplicación del campo eléctrico, en concreto para el compuesto sintetizado  $K_2Ni(SO_4)_2$ , se observó que a medida que se aumentó la intensidad del campo eléctrico aplicado se obtuvo un mayor número de cristales. La síntesis del  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$  se realizó bajo la aplicación de un campo eléctrico de  $1700 \text{ V/m}$ , observándose una variación de los parámetros de red en relación al mismo compuesto sin aplicación de campo.

La técnica de evaporación isoterma a  $85^\circ\text{C}$  se ha escogido en base a las referencias bibliográficas, ya citadas, de esta familia de compuestos. Dado que los resultados no han sido los esperados y tras consultar recientemente otras referencias bibliográficas en la síntesis de estos materiales, se indica que estos compuestos se han obtenido utilizando, también, la técnica de evaporación isoterma pero a  $120^\circ\text{C}$ . Por esta razón, se intera reproducir el crecimiento cristalino de esta familia bajo dichas condiciones e implementando también el crecimiento bajo la aplicación de campo eléctrico.

## V Referencias

- [1] M.O. Steinitz Mojtaba Kahrizi. "Phase transitions and thermal expansion in langbeinite type compounds, Solid State Communications, Volume 66, Issue 4," in: (1988).
- [2] L.Mestres Vila M.L.Martinez Sarrión A.Rodríguez Clemente. "Solid solutions and phase transitions in langbeinites (I):  $M_{+2}Mn_2(SO_4)_3(M_+ = K, NH_4, Tl)$ ". In: (1989).
- [3] Ahmed Souamtia Massoud Kahlaouib Benmohamed Mohammedc Antonio Diego Lozano Gorrínd Dalila Ben Hassen Chehimia. "Synthesis structural and electrochemical properties of new ytterbiumdoped langbeinite ceramics". In: (2017). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217309422>.
- [4] Lander. "Inorganic Chemistry 56(4)". In: (2017).
- [5] M.O. Steinitz Mojtaba Kahrizi. "Synthesis, structural characterization and optical study of Dy<sup>3+</sup>-doped langbeinite salts". In: (2016).



- [6] Orlova A. I. Kanunov A. E. “Phosphors based on phosphates of  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  and langbeinite structural families”. In: (2018).
- [7] H. Sekiguchi T. Hikita S. Sato and T. Ikeda. “J. Phys. Sot. Japan 42, 1656”. In: (1977).
- [8] T. Hikita M. Kitabatake and T. Ikeda. “J. Phys. Sot. Japan 49, 1421”. In: (1980).
- [9] S. Kreske and V. Devarajan. “J. Phys. C: Solid. State Phys. 15, 7333”. In: (1982).
- [10] D. Speer and E. Salie. “Phys. Chem. Miner. 13, 17”. In: (1986).
- [11] A. Zemmann and J. Zemmann. “Acta Crystallogr. 10, 409”. In: (1957).
- [12] G. Gatow and J. Zeeman. “Z. Anorg. Allg. Chem. 293, 233”. In: (1958).
- [13] B. BBEZINA and M. GLOGAROVA. “Phys. Status Solidi A 22, K69”. In: (1979).
- [14] H. SEKIGUCHI T. HIKITA and T. IKEDA. “Phys. Sot. Japan 42, 1327”. In: (1977).
- [15] R. Dhanasekaran and P. Ramasamy. “Two-dimensional nucleation in the presence of an electric field”. In: *Journal of Crystal Growth* 79.1, Part 2 (1986). Proceedings of the Eighth International Conference on Crystal Growth, pp. 993–996. ISSN: 0022-0248. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90584-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90584-1). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024886905841>.
- [16] K V Saban, Jini Thomas, and George. Varghese. “The Influence of Electric Field on the Nucleation of NaCl Crystals”. In: *Indian Association for the Cultivation of Science* 71-80 (2002), pp. 183–192. URL: <http://hdl.handle.net/10821/7308>.
- [17] M Volmer and A Weber. “Germ-formation in oversaturated figures”. In: *Z. phys. chem* 119.3/4 (1926), pp. 277–301.
- [18] R. Becker and W. Döring. “Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen”. In: *Annalen der Physik* 416.8 (1935), pp. 719–752. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19354160806>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19354160806>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19354160806>.
- [19] D. Turnbull and J. C. Fisher. “Rate of Nucleation in Condensed Systems”. In: *The Journal of Chemical Physics* 17.1 (1949), pp. 71–73. DOI: [10.1063/1.1747055](https://doi.org/10.1063/1.1747055). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1747055>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1747055>.
- [20] F. H. MacDougall. “Kinetic Theory of Liquids. By J. Frenkel.” In: *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 51.4 (1947), pp. 1032–1033. DOI: [10.1021/j150454a025](https://doi.org/10.1021/j150454a025). eprint: <https://doi.org/10.1021/j150454a025>. URL: <https://doi.org/10.1021/j150454a025>.
- [21] Torres M. E. Ramos Hernández D. E.A Díaz Suárez and N. S. P. Sabalisk. *Influence of Electric Fields over the Nucleation Ratio of the Lithium – Potassium Sulfate and its Pedagogical Value*. 2015, pp. 167–170. ISBN: 978-84-608-3145-7.
- [22] K.V. SABAN. “Nucleation kinetics in crystallization under electric and magnetic elds. Chapter 4: Thermodynamics and kinetics of crystal nucleation in electric and magnetic elds. Tesis. Kottayam: Mahatma Gandhi University.” In: *Crystal Growth & Design* (2003).
- [23] Guido Van Rossum and Fred L. Drake. *Python 3 Reference Manual*. Scotts Valley, CA: CreateSpace, 2009. ISBN: 1441412697.
- [24] G. Nalini and T. N. Guru Row. “Variable Temperature X-ray Crystal Structure Analysis of a Type I Langbeinite:  $\text{Rb}_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ ”. In: (2002).
- [25] Trussov. I. A. et al. “Synthesis and structures of sodium containing  $\text{K}_2\text{-xNa}_x\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  langbeinite phases”. In: (2019).

- 
- [26] MyJoVE Corporation. In: (2023). URL: <https://acortar.link/QgSe83>.
- [27] SEGAI ULL. In: (2023). URL: <https://www.ull.es/servicios/segai/servicios-laboratorios/>.
- [28] Inorganic Crystal Structure Database. *ICSD*. <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/>. 2023.
- [29] International Union of Crystallography. *IUCr*. <https://www.iucr.org/resources/cif>. 2023.
- [30] The FullProf Team. *Fullprof suite*. <https://www.ill.eu/sites/fullprof>. 2023.
- [31] RA Young. *The Rietveld Method, International Union of Crystallography Monographs on Crystal and Oxford Science Publications*. 1995.
- [32] Neil Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. English. Ed. by Dorothy Garbose Crane. College edition. United States: Saunders College Publishing, 1976, p. 833. ISBN: 0-03-083993-9. URL: <http://www.cengage.com/c/solid-state-physics-1e-ashcroft/9780030839931/>.
- [33] Byoung-Koo Choi and D. J. Lockwood. “Ionic conductivity and the phase transitions in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”. In: *Phys. Rev. B* 40 (7 Sept. 1989), pp. 4683–4689. DOI: [10.1103/PhysRevB.40.4683](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.4683). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.4683>.
- [34] Armel Le Bail. “Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection”. In: *Powder Diffraction* 20.4 (2005), pp. 316–326.
- [35] Dr. H. Putz and Dr. K. Brandenburg GbR. *Diamond. Crystal and Molecular Structure Visualization*. <https://www.crystalimpact.de/diamond/>. 2023.

## VI Anexos

### VI.1 Anexo metodología



Figura 25: Placas de Petri para crecimiento bajo campo eléctrico.



Figura 26: Material empleado para realizar las curvas de solubilidad. Consta de un tubo de ensayo, un iman, papel aluminio para tapar el tubo (evitando así la evaporación), cucharilla de metal y el compuesto correspondiente en cada caso.

Sistema Cristalino	Ejes de la celdilla	Ángulos interaxiales	Espaciados, expresados como: $1/d^2$
Cúbico P, F, I	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a^2}$
Tetragonal P, I	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}$
Hexagonal P	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\frac{4}{3} \cdot \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{\ell^2}{c^2}$
Ortorrómbico P, I, C, F	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2}$
Romboédrico / Trigonal P	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\frac{(h^2 + k^2 + \ell^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + k\ell + h\ell) \cos^2 \alpha - \cos \alpha}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$
Monoclínico P, C	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$	$\frac{1}{\sin^2 \beta} \cdot \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} - \frac{2h\ell \cos \beta}{ac} \right)$
Triclínico P	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\frac{1}{V^2} \cdot (S_{11} \cdot h^2 + S_{22} \cdot k^2 + S_{33} \cdot \ell^2 + 2S_{12} \cdot hk + 2S_{23} \cdot k\ell + 2S_{13} \cdot h\ell)$ <p style="margin-left: 20px;"> <math>V =</math> volumen de la celda unidad  <math>S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha</math>  <math>S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta</math>  <math>S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma</math>  <math>S_{12} = abc^2 \cdot (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)</math>  <math>S_{23} = a^2 bc \cdot (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)</math>  <math>S_{13} = ab^2 c \cdot (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)</math> </p>

**Figura 27:** Cálculo del espaciado interplanar  $d_{hkl}$  de una familia de planos con índices  $h_{hkl}$  en una celdilla de parámetros  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ . En el caso trigonal  $a = b = c = A; \alpha = \beta = \gamma$ . Naturalmente, el espaciado también es la distancia que separa del origen el primer plano de la familia. Fuente: CSIC, <https://acortar.link/acVQs2>.