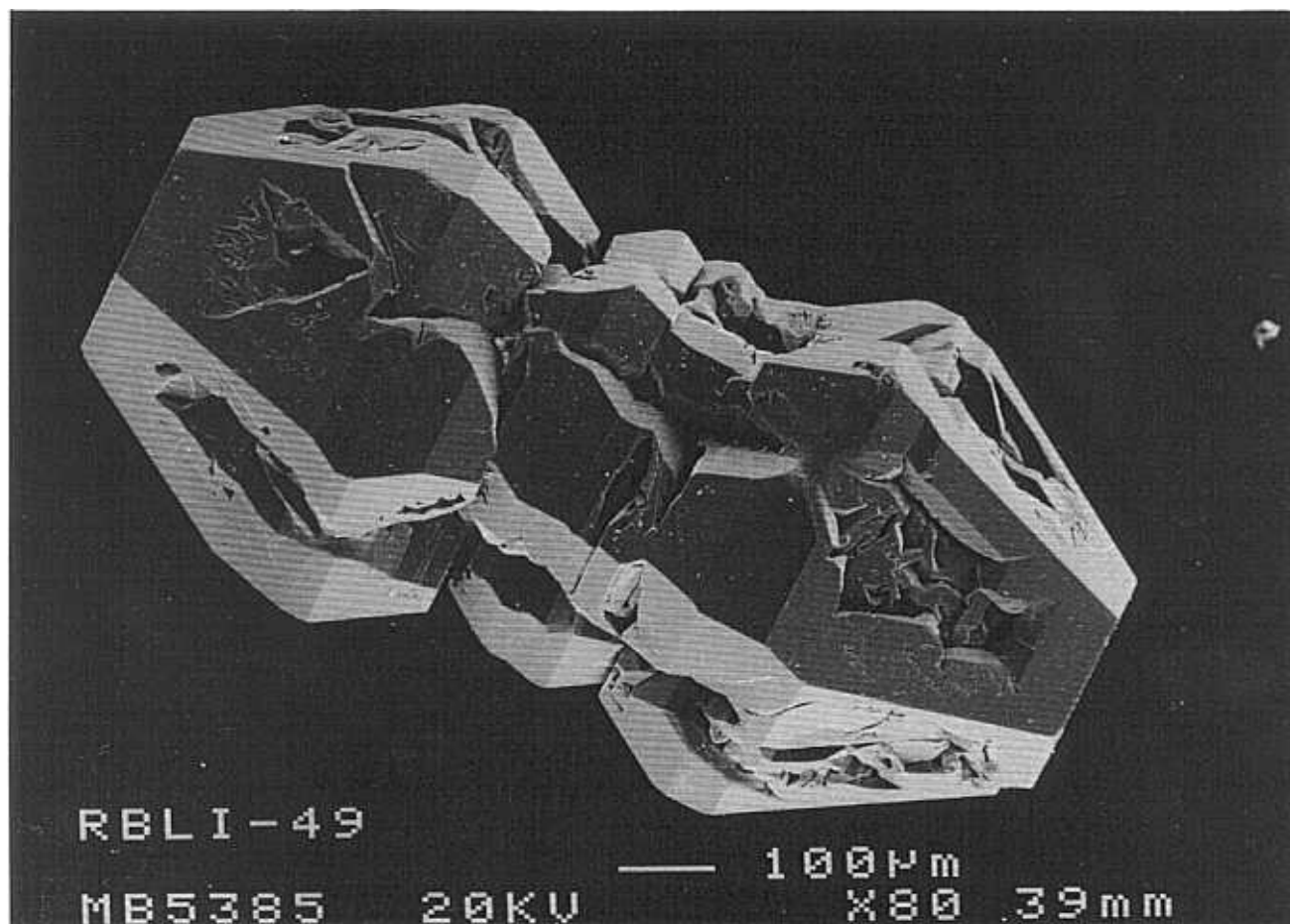


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

**TRAYECTORIAS DE CRISTALIZACIÓN A PARTIR DE
SOLUCIONES MULTICOMPONENTES: FORMACIÓN
DE SALES DOBLES EN SISTEMAS TERNARIOS
 M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O (M = Na, NH_4 , Rb)**



Carlos Manuel Pina Martínez
Madrid, 1996

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

**TRAYECTORIAS DE CRISTALIZACIÓN A PARTIR DE
SOLUCIONES MULTICOMPONENTES: FORMACIÓN
DE SALES DOBLES EN SISTEMAS TERNARIOS
 M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O (M = Na, NH_4 , Rb)**

Carlos Manuel Pina Martínez
Madrid, 1996

A mi familia



Tesis Doctoral presentada por CARLOS MANUEL PINA MARTÍNEZ, bajo la dirección de los doctores LOURDES FERNÁNDEZ DÍAZ Y MANUEL PRIETO RUBIO.

Dra. Lourdes Fernández Díaz

Dr. Manuel Prieto Rubio

AGRADECIMIENTOS

Durante la realización de este trabajo han sido varias las personas que, de diversas maneras, me han ofrecido su ayuda. No quisiera dejar pasar esta ocasión sin dedicarles unas palabras de agradecimiento.

En primer lugar, quiero mostrar mi gratitud a mis directores de Tesis, Lourdes Fernández Díaz y Manuel Prieto Rubio. De forma muy especial agradezco a Lourdes su apoyo incondicional en todo momento y, sobre todo, su forma igualitaria y no competitiva de entender el trabajo. No me cabe la menor duda de que si hubiera más personas así la comunidad científica sería mucho mejor. A Manolo le doy las gracias por transmitirme su concepción entusiasta y provocadora de la actividad científica.

Con gran cariño agradezco a Ana la influencia que ha ejercido sobre mi en estos últimos años. Pocas han sido las personas que me han enriquecido tanto desde el punto de vista intelectual y humano.

A mi buen amigo Miguel le conozco desde hace ya mucho tiempo y le debo buena parte de mi visión de las cosas. Por ello y por su siempre sincera amistad quiero expresar aquí mi más profunda gratitud.

Agradezco al Dr. Woensdregt el permitirme trabajar con él durante los meses de marzo a mayo de 1994 en el "Earth Sciences Institute" de Utrecht (Holanda). Sus interesantes enseñanzas sobre la teoría de PBCs me han sido de gran utilidad a la hora de abordar algunos problemas de esta Tesis.

Durante mi estancia en Utrecht mi vida fue, sin duda, mucho más agradable por el cariño y la hospitalidad que me ofrecieron María Espuny y Alfred Kemerlink. Gracias por integrarme en la vida holandesa.

Agradezco a las Dras Sol López y Ana Hidalgo su ayuda en la realización de algunos análisis de Na^+ , Li^+ y NH_4^+ . Asimismo doy las gracias al Centro de Espectrometría Atómica de la Universidad Complutense por la determinación del contenido en NH_4^+ de algunas muestras.

La resolución de la estructura del compuesto $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fue realizada por el Dr. Molins del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. Los diagramas TG y ATD de este mismo compuesto fueron obtenidos por la Dra. Rojas del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Agradezco a ambos su colaboración

Los últimos años en el departamento de Cristalografía y Mineralogía no hubieran sido los mismos sin la compañía de mi querida amiga Eugenia, un espíritu noble. A ella debo muchos ratos de buen humor y complicidad. También quedan en mi recuerdo las gratas conversaciones con mis compañeros Jose Manuel y Paloma, a quienes me gustaría ver pronto presentar sus Tesis Doctorales.

El montaje final de este trabajo fue llevado a cabo en Oviedo. Agradezco el cariño con que Angelines y Ruth me ayudaron en las siempre difíciles tareas de composición. Asimismo agradezco su hospitalidad en esta acogedora ciudad.

Finalmente, quiero agradecer a todas aquellas personas que en el departamento de Cristalografía y Mineralogía me han ofrecido su ayuda en algún momento. Quiero expresar de forma especial mi gratitud a Conchi, quién siempre tiene una palabra de ánimo, y a Leopoldo, por su clarividente sentido del humor.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA | 9 |
| 2. CONDUCTA DE EQUILIBRIO EN SISTEMAS M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O | 19 |
| 2.1. Relaciones de fase en sistemas ternarios formados por dos solutos y un solvente. | 20 |
| 2.1.1. Introducción | 20 |
| 2.1.2. Procedimiento experimental. Determinación de diagramas de fases mediante el método de Schreinemakers | 23 |
| 2.1.3. Resultados | 27 |
| 2.1.3.1. Sistema Na_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O | 27 |
| 2.1.3.2. Sistema $(NH_4)_2SO_4$ - Li_2SO_4 - H_2O | 30 |
| 2.1.3.3. Sistema Rb_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O | 32 |
| 2. 2. Reducción de la solubilidad en sistemas ternarios por adición de CH_3OH . | 36 |
| 2.2.1. Introducción | 36 |
| 2.2.2. Procedimiento experimental: Determinación de la solubilidad en solventes mixtos de composición variable | 38 |
| 2.2.3. Resultados. | 39 |
| 2.2.3.1. Sistema Na_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O | 39 |
| 2.2.3.2. Sistema $(NH_4)_2SO_4$ - Li_2SO_4 - H_2O | 42 |
| 2.2.3.3. Sistema Rb_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O | 44 |
| Apéndice. Caracterización del compuesto $RbLi_3(SO_4)_2 \cdot H_2O$ | 47 |
| 1. Procedimientos experimentales | 47 |
| 2. Determinación estructural | 48 |
| 3. Espectro infrarrojo | 52 |
| 4. Análisis térmico | 53 |
| 3. SOBRESATURACIÓN Y CONDUCTA DE NUCLEACIÓN EN SISTEMAS DE CRISTALIZACIÓN POR ELIMINACIÓN QUÍMICA ISOTERMA DE SOLVENTE ("DROWNING-OUT") | 55 |
| 3.1. Introducción | 56 |
| 3.2. Evaluación de la sobresaturación en la cristalización por "drowning-out" | 58 |
| 3.3. Velocidad de sobresaturación y metaestabilidad en la cristalización por "drowning-out" | 61 |
| 3.4. Experimentos de nucleación | 63 |
| 3.4.1. Procedimiento experimental | 63 |
| 3.4.2. Resultados y Discusión | 65 |

| | |
|--|----------------|
| 4. CRISTALIZACIÓN A PARTIR DE SOLUCIONES EQUIMOLARES: MORFOLOGÍAS DE CRECIMIENTO DE LOS CRISTALES DE β-LiNaSO₄ β"-LiNH₄SO₄ y β^V-LiRbSO₄ | 74 |
| 4.1. Introducción | 75 |
| 4.2. Metodología: Cálculos teóricos y procedimiento experimental de cristalización. | 77 |
| 4.3. Resultados y Discusión | 79 |
| 4.3.1. Morfologías teóricas y experimental del β -LiNaSO ₄ | 79 |
| 4.3.2. Morfología teórica y experimental del β "-LiNH ₄ SO ₄ | 87 |
| 4.3.3. Morfologías teórica y experimental del β^V -LiRbSO ₄ | 91 |
| Apéndice. Estudio morfológico teórico del β -LiNaSO ₄ | 94 |
| 1. Análisis cualitativo de PBCs | 94 |
| 2. Morfología cuantitativa del β -LiNaSO ₄ | 100 |
| 2.1. Cálculo de las energías de fijación | 100 |
| 2.2. Morfologías teóricas de crecimiento del β -LiNaSO ₄ | 101 |
| 5. CRISTALIZACIÓN A PARTIR DE SOLUCIONES NO EQUIMOLARES: FENÓMENOS DE INTERCRECIMIENTO EPITAXIA Y TRANSFORMACIÓN | 104 |
| 5.1. Introducción | 105 |
| 5.2. Secuencias de cristalización. en los sistemas M ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄ - H ₂ O a 50 °C | 106 |
| 5.2.1. Sistema Na ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄ - H ₂ O | 106 |
| 5.2.2. Sistema (NH ₄) ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄ - H ₂ O | 109 |
| 5.2.3. Sistema Rb ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄ - H ₂ O | 112 |
| 5.2.4. Discusión | 115 |
| 5.3. Estudio morfológico | 121 |
| 5.3.1. Sistema Na ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄ - H ₂ O | 121 |
| 5.3.2. Sistema (NH ₄) ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄ - H ₂ O | 130 |
| 5.3.3. Sistema Rb ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄ - H ₂ O | 134 |
| 5.4. Fenómenos de epitaxia | 141 |
| 5.4.1. Epitaxia Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O - β -LiNaSO ₄ | 142 |
| 5.4.2. Epitaxia (NH ₄) ₂ SO ₄ - β "-LiNH ₄ SO ₄ | 150 |
| 5.4.3. Epitaxia Rb ₂ SO ₄ - β^V -LiRbSO ₄ | 157 |
| 5.4.4. Discusión. | 161 |
| 5.5. Fenómenos de transformación | 168 |
| 5.5.1. Transformación β -LiNaSO ₄ - Na ₂ SO ₄ | 169 |
| 5.5.2. Transformación β^V -LiRbSO ₄ -Li ₃ Rb(SO ₄) ₂ ·H ₂ O | 175 |
| 6. CONCLUSIONES | 179 |
| 7. BIBLIOGRAFÍA | 185 |

1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

La cristalización es probablemente uno de los fenómenos más ampliamente representado en la naturaleza. La nucleación y el crecimiento cristalinos pueden observarse tanto en los procesos formadores de las rocas como en numerosas estructuras biológicas. Por otra parte, la obtención de cristales de compuestos naturales y sintéticos cobra un interés creciente en la tecnología humana, siendo actualmente innumerables los dispositivos que se basan más o menos directamente en las propiedades físicas de monocristales. Asimismo, el control del tamaño y morfología de los cristales juega un papel de gran importancia en la cristalización industrial de productos farmacéuticos, moléculas biológicas, tintes, etc.

En la mayoría de los casos, tanto la cristalización industrial como la cristalización en medios naturales tiene lugar a partir de soluciones acuosas. Detrás de su naturaleza homogénea, caracterizada por la ausencia de interfases entre sus componentes, las soluciones acuosas esconden una estructura versátil en la que pueden estabilizarse sistemas multicomponentes con grandes posibilidades de interacción y movilidad. Esto permite el desarrollo de numerosos procesos de forma simultánea, cuyo control viene dado por las interacciones entre las partículas del soluto y las del solvente. Para Samoilov (1965), las propiedades de las soluciones, y en particular de las soluciones electrolíticas, dependen fundamentalmente de las fuerzas de corto rango entre las partículas del solvente y del soluto, siendo éstas de mayor importancia que las energías totales de interacción. Por tanto, las interacciones de corto rango, y de forma especial las de solvatación, son las que determinarán las propiedades estáticas y cinéticas (viscosidad, movilidad iónica, difusividad, etc.) de las soluciones. Desde este punto de vista, la solvatación debe considerarse como el efecto que tiene la presencia de iones sobre la movilidad de las moléculas de solvente más próximas. Este enfoque asume la existencia de un cierto grado de organización estructural de la solución y permite la aplicación de ideas cristalóquímicas al estudio

de las mismas. El grado y la complejidad de esta organización estructural dependerá, entre otros factores, del número de componentes de la solución

En medios naturales la formación de cristales se produce casi exclusivamente a partir de soluciones con un elevado número de componentes, los cuales, dependiendo de su concentración en el medio de cristalización, pueden considerarse como componentes propiamente dichos o como impurezas o inhibidores de la nucleación y el crecimiento cristalinos. De forma análoga, en muchos procesos industriales es frecuente el empleo de soluciones multicomponentes como punto de partida para la obtención de cristales con propiedades morfológicas y poblacionales adecuadas. Por razones de simplicidad, la investigación sobre la cristalización de compuestos naturales y sintéticos se ha llevado a cabo, sobre todo, en sistemas de dos y tres componentes (Srinivasan *et al.* 1995). En ambos casos resulta de gran importancia evaluar el alejamiento del equilibrio que se ha alcanzado en el momento de la nucleación y primeros estadios del crecimiento cristalino.

En sistemas con más de un componente la nucleación rara vez tiene lugar cerca del equilibrio (Chatterji y Singh, 1958). Generalmente, la influencia de los iones sobre la estructura de las soluciones modifica la cinética de transferencia de masa en el medio de cristalización, alterando así los procesos de migración de las unidades de crecimiento hacia los lugares activos de los núcleos embrionarios (Ginde y Myerson, 1993; Polak y Sangwal, 1995). Asimismo, las reacciones heterogéneas que tienen lugar sobre la superficie de dichos núcleos se ven afectadas por la interacción entre el solvente y las unidades de crecimiento (solvatación y desolvatación iónica) (Bourne y Davey, 1976a, 1976b). Todos estos factores determinan la conducta de nucleación y la capacidad de una determinada sustancia para formar soluciones sobresaturadas.

La estabilidad de las soluciones sobresaturadas se expresa generalmente en términos de límite de metaestabilidad (Nývlt, *et al.*, 1985; Mullin, 1993). Cuando se supera el límite de metaestabilidad de una solución, la velocidad de nucleación aumenta de manera exponencial y el proceso de cristalización es prácticamente instantáneo. Por debajo de dicho límite la cristalización no se produce por un tiempo más o menos prolongado y la solución se encuentra dentro de lo que se denomina zona de metaestabilidad. La anchura de la región metaestable para una solución dada depende de numerosos factores, entre los que destacan la naturaleza del solvente y el soluto, la historia térmica del sistema, el volumen de solución (Kubota, *et al.*, 1986, 1988; Sangwal, 1989), la agitación y la presencia de impurezas (Fernández-Díaz, 1990). Si se trata de sistemas en los que la sobresaturación es dependiente del tiempo, la anchura de la región metaestable dependerá, además, de la manera y la velocidad a la que se genere la sobresaturación. (Nývlt, 1968; Prieto *et al.*, 1994). Solamente cuando las condiciones operacionales son análogas, puede correlacionarse la anchura de la región metaestable con ciertas propiedades que caracterizan la conducta de nucleación de un sistema específico.

A medida que un sistema de cristalización se aleja del equilibrio los factores cinéticos comienzan a mostrarse más importantes que los puramente termodinámicos. Este hecho tiene una influencia directa sobre los aspectos fenomenológicos de la nucleación y el crecimiento cristalinos. Así, no es infrecuente observar como a elevadas sobresaturaciones se produce la formación de fases metaestables, el desarrollo de morfologías "patológicas", así como posteriores fenómenos de maduración, transformación etc. Por otra parte, el grado de alejamiento del equilibrio y las situaciones de alta metaestabilidad pueden condicionar un comportamiento complejo de los sistemas disipativos, y en particular de los de cristalización. Cuando los niveles de sobresaturación son bajos, es decir, cuando el sistema se encuentra en las proximidades del equilibrio cualquier perturbación tiende a ser amortiguada. Por el

contrario, cuando el sistema presenta un grado de alejamiento del equilibrio elevado, las fluctuaciones que se producen en él pueden ser reforzadas o amortiguadas de forma selectiva. Este hecho abre la posibilidad a la amplificación de fenómenos microscópicos y a la generación de lo que se conoce como estructuras autoorganizadas (Nicolis y Prigogine, 1994).

El desarrollo de fenómenos de no equilibrio ha sido ampliamente observado en la cristalización de soluciones sólidas a partir de sistemas ternarios. Desde el punto de vista del quimismo éstos consisten fundamentalmente en la formación de diferentes tipos de zonados composicionales (progresivos, sectoriales y oscilatorios) (Searl, 1990). Recientemente, se ha prestado una especial atención a los zonados oscilatorios (Reeder y Prosky, 1986; Reeder, *et al.*, 1990; Putnis *et al.*, 1992). En este tipo de zonados la ritmicidad composicional se relaciona con un acoplamiento entre los procesos de transporte de unidades de crecimiento y su incorporación sobre la superficie del cristal. (Ortoleva *et al.*, 1987; Ortoleva, 1990; Wang y Merino, 1992). Por otra parte, condiciones iniciales de desequilibrio pueden conducir a evoluciones composicionales de las fases sólidas difícilmente predecibles por los diagramas de fases. La explicación de este tipo de fenómenos debe buscarse en el predominio de factores cinéticos, los cuales representan una respuesta del sistema de cristalización a condiciones extremas de alejamiento del equilibrio.

Cabe esperar que los fenómenos de no equilibrio observados en los sistemas ternarios con formación de soluciones sólidas sean también característicos de los sistemas ternarios con formación de sales dobles. Sin embargo, la manifestación de dichos fenómenos mostrará sus rasgos propios. Así, el desarrollo de zonados progresivos tendrá su equivalente en la nucleación heterogénea, ocasionalmente epitaxial, de una fase estequiométrica sobre otra, mientras que los zonados oscilatorios estarán representados por la formación de intercrecimientos entre dos

fases. En ambos casos los modos orientacionales estarán condicionados por las similitudes estructurales de los compuestos implicados. Por otra parte, los zonados inversos se traducirán en inversiones de las secuencias de cristalización con respecto a las previstas por los diagramas de fases. Todos estos fenómenos parecen indicar que el comportamiento evolutivo continuo, característico de los sistemas ternarios con formación de soluciones sólidas, se ve substituido por una conducta discreta cuando únicamente se pueden formar sólidos de composición estequiométrica. Este condicionamiento reduce asimismo la respuesta de las fases que cristalizan a la evolución fisicoquímica del medio. Por este motivo, los sistemas ternarios con formación de fases de composición fija muestran procesos de maduración de gran importancia. Entre ellos cabe destacar los fenómenos de disolución-transformación en los que la presencia de una película de solución acuosa interpuesta entre las fases implicadas juega un papel esencial (Cardew & Davey, 1985; Baronnet, 1992). Dicha película de espesor microscópico permite la reorganización estructural y acelera el intercambio iónico cuando se trata de transformaciones con cambio de composición.

Todas las conductas de cristalización de no equilibrio descritas anteriormente implican la existencia de regiones de metaestabilidad extensas. Debido a ello, muchos de los procesos mencionados no se observan en el seno de soluciones libres, las cuales tienen zonas metaestables de anchura reducida. Una manera de solucionar este problema consiste en emplear un gel como medio de cristalización. El confinamiento de una solución en un medio poroso en el que la transferencia de masa es restringida permite alcanzar mayores niveles de metaestabilidad (Prieto *et al.*, 1990, 1993). Por otra parte, cuando los procesos de transporte son limitados, los fenómenos locales y de superficie adquieren una gran importancia. Ambas características resultan especialmente adecuadas cuando se trata de explorar la conducta de un sistema de cristalización en condiciones alejadas del equilibrio.

La tesis doctoral que aquí se presenta tiene como objetivo primordial el estudio de las secuencias de cristalización dentro de los sistemas ternarios con formación de sales dobles del tipo $M_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$ ($M = Na, NH_4, Rb$). La elección de estos sistemas ternarios estuvo condicionada por encuadrarse este trabajo dentro del proyecto MAT 90-0775-CO3-03, concedido por la CICYT, y ha permitido abordar una amplia variedad de problemas fisicoquímicos y cristalográficos en condiciones de bajas presiones y temperaturas, utilizando materiales tecnológicamente avanzados. El empleo combinado de la técnica de cristalización conocida como "drowning out" y un medio de gel TMS en el que la transferencia de masa se ve muy restringida, origina un aumento considerable de los niveles de metaestabilidad de sales tan solubles como son los sulfatos estudiados, los cuales no habían sido hasta la fecha cristalizados en este tipo de medios. Todo ello hace que los factores cinéticos de la cristalización adquieran un especial relieve frente a los puramente termodinámicos. En este sentido, este trabajo se plantea como segundo objetivo analizar los efectos que tiene el grado de alejamiento del equilibrio impuesto por el medio de cristalización sobre la conducta de cristalización.

Debido al interés que los sulfatos del tipo $LiMSO_4$ ($M = Na, NH_4, Rb$) tienen desde el punto de vista de la ciencia de los materiales, se ha estudiado en profundidad la morfología de crecimiento de dichos compuestos, crecidos a $50\text{ }^\circ\text{C}$ en el interior de un gel TMS. Tanto las morfologías finales como la evolución morfológica experimentada por estos sulfatos han sido analizadas haciendo referencia a morfologías teóricas de crecimiento.

Por otra parte, se han analizado de forma detallada procesos tales como las transformaciones de fases y los fenómenos de epitaxia e intercrecimientos desarrollados entre un sulfato doble y otro monocatiónico. El estudio de las transformaciones de fase dentro de los sistemas tratados se ha abordado teniendo en

cuenta el mecanismo de transformación por solución interpuesta, propuesto inicialmente por Cardew y Davey (1985) para dar una explicación alternativa a algunos cambios polimórficos.

Respecto a las epitaxias, las cuales constituyen un fenómeno característico de todos los sistemas estudiados, se ha pretendido dar una justificación basada en las similitudes estructurales de los compuestos relacionados epitaxialmente. Dichas similitudes no se han buscado únicamente en la coincidencia óptima de las redes cristalinas, sino también en los elementos estructurales compartidos, de entre los cuales destacan los grupos sulfato. De este modo, la similitud en la distribución y orientación de los tetraedros SO_4^- se ha considerado como un criterio fundamental a la hora de dar explicación al desarrollo de los distintos modos orientacionales en las epitaxias sulfato doble-sulfato monocatiónico.

Esta tesis doctoral se estructura de la siguiente forma:

En el **capítulo 2** se describen las características generales de los sistemas ternarios $\text{M}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Rb}$) en los cuales tiene lugar la formación de sulfatos dobles del tipo LiMSO_4 . Por otra parte, se explica el efecto que tiene el empleo de un solvente mixto $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ sobre los campos de las soluciones subsaturadas en los diagramas de fases. Seguidamente, se presentan los diagramas ternarios obtenidos experimentalmente por el método de Schreinemaker para los sistemas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, así como las curvas de solubilidad para las fases sólidas en un solvente mixto $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$. Por último, se incluye la caracterización estructural del nuevo compuesto $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$, encontrado durante la determinación experimental del diagrama de fases para el sistema $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

El **capítulo 3** aborda la conducta de nucleación dentro de los sistemas ternarios M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O , utilizando la técnica de eliminación química isotérmica de solvente ("drowning out") como forma de creación de sobresaturación. Con el fin de evaluar el grado de alejamiento del equilibrio, así como la forma en que éste se produce, se han derivado teóricamente las expresiones para la sobresaturación y la velocidad de sobresaturación en la cristalización por "drowning out". Los experimentos llevados a cabo tienen por objeto comparar los niveles de metaestabilidad que alcanzan los sulfatos dobles y monocationicos cuando se varía la velocidad de generación de sobresaturación.

Las morfologías experimentales de los sulfatos dobles β - $LiNaSO_4$, β'' - $LiNH_4SO_4$ y β^v - $LiRbSO_4$, crecidos a 50 °C en un medio de gel TMS por "drowning out" se estudian en el **capítulo 4**. En todos los casos, los hábitos experimentales han sido comparados con las morfologías teóricas generadas por el método de Donnay-Harker. Para el β - $LiNaSO_4$, se ha realizado también un estudio de la morfología teórica de crecimiento por el método de Hartman-Perdok.

El **capítulo 5** se dedica enteramente a describir las secuencias de cristalización dentro de los sistemas ternarios Na_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O ; $(NH_4)_2SO_4$ - Li_2SO_4 - H_2O y Rb_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O para un rango completo de composiciones de la solución de partida. Al igual que en el capítulo anterior la cristalización tuvo lugar a 50 °C en un medio de gel TMS por "drowning out". Para cada sistema se describen las características morfológicas de los cristales obtenidos y se estudian en detalle los fenómenos de epitaxia, intercrecimientos y transformaciones de fase que tienen lugar durante el transcurso de las experiencias de cristalización. Las epitaxias y los fenómenos de transformación topotáctica se explican teniendo en cuenta las similitudes estructurales de las fases implicadas.

**2. CONDUCTA DE EQUILIBRIO EN SISTEMAS
 M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O**

2.1. Relaciones de fase en sistemas ternarios formados por dos solutos y un solvente.

2.1.1. Introducción

A lo largo de esta Tesis Doctoral se van a analizar diversos aspectos de la conducta de nucleación y crecimiento cristalinos dentro de los sistemas M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O ($M= Na, NH_4, Rb$). Para ello se empleará como técnica de cristalización la eliminación química isotérmica de solvente ("drowning-out") en el interior de un medio de gel TMS. Las secuencias de cristalización observadas, las características morfológicas de los cristales- tales como el maclado, intercrecimientos y epitaxias- así como los fenómenos de transformación de fases se interpretarán haciendo especial hincapié en los aspectos cinéticos de la cristalización. Como es obvio, una valoración de la influencia de la cinética sobre los procesos de cristalización requiere un conocimiento preciso de la termodinámica del equilibrio, el cual suele traducirse en la determinación experimental de campos de estabilidad, curvas de solubilidad, etc.

En el caso de sistemas con tres componentes en los que la temperatura y la presión se mantienen constantes, las relaciones entre las posibles fases suelen representarse utilizando diagramas triangulares. Cuando de los tres componentes dos son solutos y el tercero un solvente, éste último constituye el origen del diagrama, mientras que los solutos se sitúan en los otros dos vértices del triángulo. En la figura 2.1 se representa un diagrama triangular correspondiente al hipotético sistema M'_2SO_4 - M''_2SO_4 - H_2O , similar a los diagramas que se emplearán en el estudio de los sistemas Na_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O ; $(NH_4)_2SO_4$ - Li_2SO_4 - H_2O y Rb_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O .

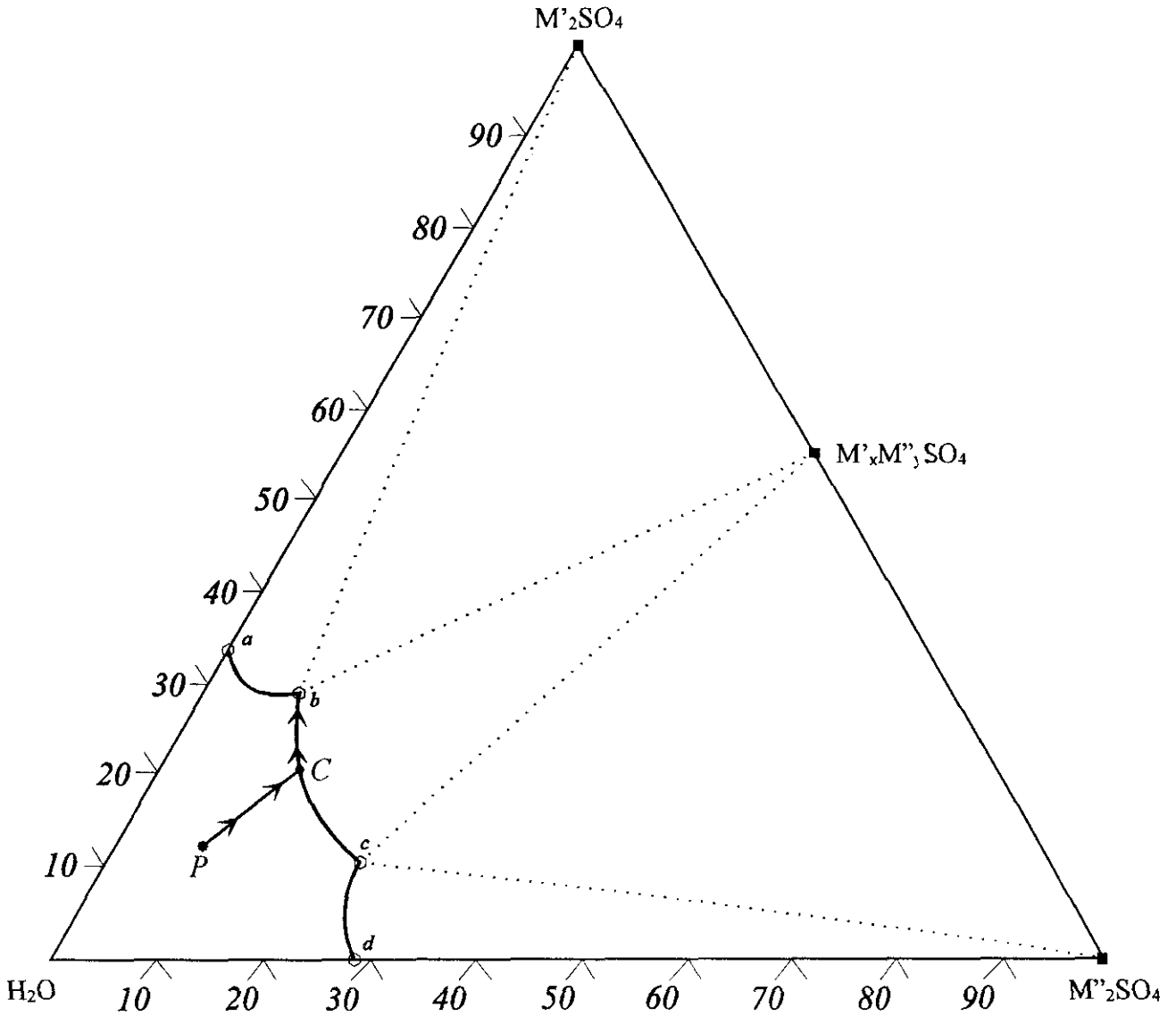


Fig. 2.1. Diagrama ternario para un hipotético sistema M'_2SO_4 - M''_2SO_4 - H_2O

Como puede apreciarse, dentro de este sistema es posible la formación de tres fases sólidas: M'_2SO_4 , M''_2SO_4 y el sulfato doble $M'_xM''_ySO_4$. Las líneas $a-b$, $b-c$ y $c-d$ representan las curvas de solubilidad de los sulfatos M'_2SO_4 , $M'_xM''_ySO_4$ y M''_2SO_4 , respectivamente. Como cabe esperar, la solubilidad de estas fases varía con la composición de la solución y es, en general, menor que en agua pura. Los puntos b y c constituyen puntos invariantes, denominados eutónicos, que corresponden a

soluciones simultáneamente saturadas en el sulfato doble $M'_xM''_ySO_4$ y uno de los sulfatos monocatiónicos (M'_2SO_4 para b y M''_2SO_4 para c). La región comprendida entre el origen del diagrama y las curvas $a-b$, $b-c$ y $c-d$ representa el conjunto de soluciones subsaturadas con relaciones $[M'_2SO_4]/[M''_2SO_4]$ variables y con un grado de subsaturación menor cuanto mayor sea la distancia al origen del diagrama.

El tipo de diagrama descrito anteriormente puede emplearse para predecir las posibles secuencias de cristalización desarrolladas dentro del sistema hipotético M'_2SO_4 - M''_2SO_4 - H_2O cuando se efectúa una eliminación isotérmica de solvente a partir de una solución inicialmente subsaturada. Únicamente cuando la solución de partida tiene la composición correspondiente a alguna de las fases sólidas la cristalización se produce sin cambios en la estequiometría de dicha solución. En caso contrario, es decir, cuando la solución subsaturada inicial no tiene la relación estequiométrica de ninguno de los sólidos posibles, la cristalización implica un cambio continuo en la relación $[M'_2SO_4]/[M''_2SO_4]$ de la solución residual. Esta evolución composicional conduce finalmente a la precipitación de una segunda fase una vez alcanzado alguno de los eutónicos b ó c .

A modo de ejemplo, en el diagrama de la figura 2.1 aparece representada una trayectoria de cristalización de equilibrio. Partiendo del punto P , correspondiente a una solución subsaturada con una relación $[M'_2SO_4]/[M''_2SO_4]$ arbitraria y ligeramente superior a la relación estequiométrica del sulfato doble $M'_xM''_ySO_4$, la eliminación isotérmica de solvente desplaza la composición de la solución a lo largo de la línea que une el origen del diagrama con el punto P y que corta a la curva de solubilidad $b-c$ en C . Una vez alcanzado el punto C , la solución, que hasta el momento mantuvo su relación $[M'_2SO_4]/[M''_2SO_4]$ constante, modifica su estequiometría como consecuencia de la precipitación del sulfato doble $M'_xM''_ySO_4$. Debido a que inicialmente la solución era más rica en M'_2SO_4 que en M''_2SO_4 , la

cristalización de $M'_xM''_ySO_4$ implica un enriquecimiento progresivo de la solución en el componente M'_2SO_4 . De este modo, la composición de la solución residual se desplaza por la curva $b-c$ hacia el punto eutónico b , punto en el que se inicia la cristalización de M'_2SO_4 , la cual tendrá lugar simultáneamente a la formación de $M'_xM''_ySO_4$ y hasta que se agote la solución. Cualquier otro punto de partida conducirá a una evolución similar a la descrita.

Como puede observarse, todas las fases sólidas que se muestran en el diagrama hipotético de la figura 2.1 son anhidras. Lógicamente, en un diagrama de este tipo las sales dobles hidratadas quedarían representadas en el interior del triángulo, dependiendo su posición de la estequiometría. Del mismo modo, las sales hidratadas simples se proyectarían sobre el lado $M'_2SO_4-H_2O$ o el lado $M''_2SO_4-H_2O$.

2.1.2. Procedimiento experimental. Determinación de los diagramas de fases mediante el método de Schreinemakers.

La determinación experimental de los diagramas de fases para los sistemas $Na_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$; $(NH_4)_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$ y $Rb_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$ se ha llevado a cabo utilizando el método de Schreinemakers (1893) de los "residuos húmedos", en referencia a los residuos formados por la fase sólida impregnada por la solución en equilibrio con ellos. Este método se basa en la "regla de la línea recta", según la cual, en un diagrama triangular, los puntos que representan la composición de la fase líquida, la de los residuos húmedos y la de la fase sólida pertenecen a una misma recta. Si se trazan líneas que conecten los puntos de la fase líquida y su residuo húmedo para dos composiciones diferentes de partida, y si las fases sólidas de equilibrio formadas son en ambos casos idénticas, entonces las líneas intersectarán en el punto correspondiente a la composición de la fase sólida pura. En la figura 2.2 se

ilustra el principio en el que se basa el método de Schreinemakers. En este caso C representa el solvente, mientras que los dos solutos se han denominado A y B.

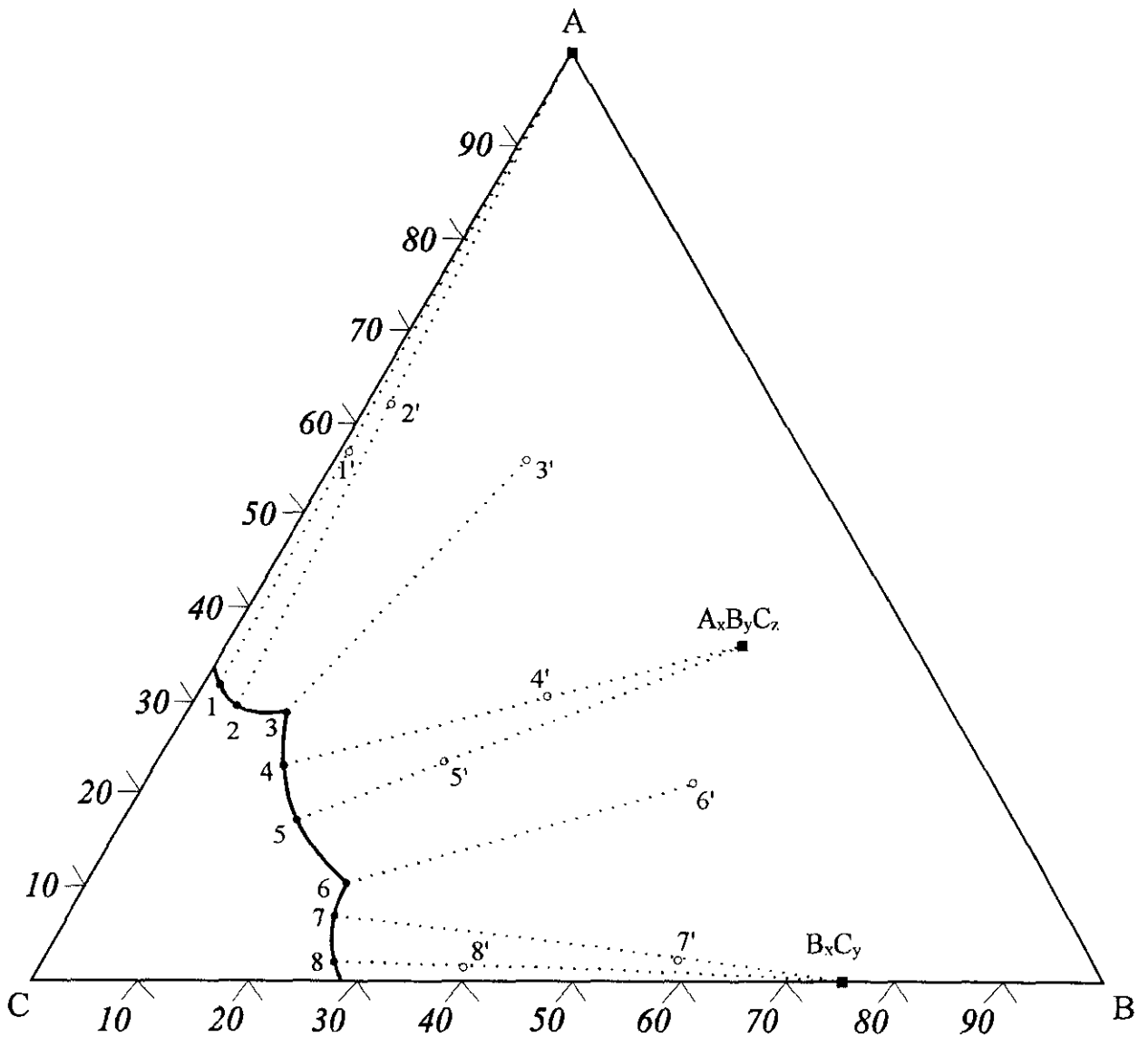


Fig.2.2. Principio en el que se basa el método de Schreinemakers

Los círculos negros marcan la composición de la fase líquida, mientras que los círculos blancos corresponden a los residuos húmedos. Las líneas 1 y 2 se cortan en el punto A, las líneas 4 y 5 en el punto $A_xB_yC_z$ y las líneas 7 y 8 en el punto B_xC_y . Obviamente, puesto que el componente C es el solvente, las fases sólidas $A_xB_yC_z$ y B_xC_y son solvatos (hidratos en el caso de que el solvente fuese agua). Estos tres puntos representan la composición de las únicas fases sólidas posibles dentro del sistema hipotético A-B-C. Los puntos 3 y 6 constituyen los eutónicos del sistema (puntos invariantes en los que la solución está saturada con respecto a dos fases sólidas) y los residuos sólidos relacionados (puntos 3' y 6') se encuentran en la regiones situadas entre los campos de estabilidad de las diferentes fases sólidas.

Cuando se emplea el método de Schreinemakers se deben escoger puntos lo suficientemente alejados como para que la intersección de las rectas a las que pertenecen pueda ser localizada con la mayor precisión posible. Las líneas que están muy próximas (e.g. 1 y 2) se cortan con ángulo tan bajo que un pequeño error analítico puede originar un gran error en la determinación del punto de corte. Sin embargo, los puntos que se encuentran muy alejados (e.g. 2 y 5) pueden corresponder a distintas fases sólidas en equilibrio. Finalmente, una tercera precaución que hay que tener con el método de Schreinemakers es que debe evitarse cuidadosamente la evaporación del solvente C en las muestras de residuo húmedo con el fin de eliminar la posibilidad de un desplazamiento de los puntos que lo representan y la consiguiente modificación de las líneas de conexión.

De entre las ventajas que ofrece el método de los residuos húmedos destacan la posibilidad de analizar un gran número de muestras de forma simultánea y la fiabilidad de los datos a la hora de determinar la composición de las fases sólidas (Duhlev y Balarew, 1987). Además, en la construcción de este tipo de diagramas de fases a menudo basta con conocer la composición de la fase líquida. Esto se debe a

que con frecuencia se cuenta con información sobre la composición de las fases sólidas y a que la existencia de otros posibles compuestos queda descartada por la forma de las curvas de solubilidad.

Los datos experimentales para la construcción de los diagramas ternarios por el método de Schreinemakers de los sistemas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm se han obtenido aplicando el siguiente procedimiento experimental:

Con el fin de alcanzar el equilibrio químico se mantuvieron agitadas en una celda termostataada a $50\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2$, durante períodos de 18 a 24 horas, mezclas mecánicas con diferentes relaciones $[\text{Na}_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4]$; $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4]$ ó $[\text{Rb}_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4]$. Las soluciones saturadas y los correspondientes residuos húmedos fueron entonces extraídos de la celda y analizados mediante espectrofotometría de absorción atómica (UNICAM-SP90), cuyo límite de detección para los cationes Li^+ , Na^+ y Rb^+ osciló entre 0,05 y 0,001 μgml^{-1} . En el caso de las soluciones que contenían NH_4^+ , éste se analizó por colorimetría, utilizando la longitud de onda $\lambda = 628,00\text{ nm}$ con un fotómetro *Spectro 2* de Riedel-de Haën con límite de detección de 0,1 μgml^{-1} . Los reactivos empleados fueron de la casa comercial AQUANAL. Aunque el método de Schreinemakers hace innecesaria la identificación de las fases mediante técnicas como la difracción de rayos X, su empleo permite obtener información complementaria y confirmar los resultados. Con este fin, los residuos húmedos fueron desecados y analizados por difracción de rayos X, identificándose así las fases sólidas posibles en cada sistema. Los difractogramas se obtuvieron con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ y utilizando la radiación $\text{K}\alpha$ del Cu filtrada con un monocromador de grafito. El aparato empleado fue un Philips provisto de un generador PW 1729 con un goniómetro PW 1840, siendo el voltaje de 40 kV.

2.1.3. Resultados

2.1.3.1. Sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

En la tabla 2.1 se muestran los datos experimentales obtenidos por el método de Schreinemaker para la construcción del diagrama ternario $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Las composiciones de las soluciones en equilibrio y de los residuos húmedos se han expresado en porcentaje en peso de Na_2SO_4 y Li_2SO_4 . Para cada par solución-residuo se indican las fases sólidas en equilibrio de acuerdo con el método de Schreinemakers.

Tabla 2.1. Sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 50 °C y 1atm

| Composición de la solución, Peso % | | Composición del residuo húmedo, Peso % | | Fases sólidas |
|---------------------------------------|--------------------------|---|--------------------------|---|
| Na_2SO_4 | Li_2SO_4 | Na_2SO_4 | Li_2SO_4 | |
| 29.38 | - | 32.3 | - | Na_2SO_4 |
| 25.94 | 7.07 | 65.82 | 3.60 | Na_2SO_4 |
| 25.43 | 6.08 | 55.14 | 1.86 | Na_2SO_4 |
| 24.77 | 11.48 | 90.63 | 5.77 | Na_2SO_4 + $\beta\text{-LiNaSO}_4$ |
| 23.82 | 11.05 | 55.14 | 15.53 | Na_2SO_4 + $\beta\text{-LiNaSO}_4$ |
| 22.01 | 11.08 | 42.69 | 28.51 | $\beta\text{-LiNaSO}_4$ + Na_2SO_4 |
| 16.11 | 14.69 | 39.07 | 32.78 | $\beta\text{-LiNaSO}_4$ |
| 13.62 | 19.16 | 30.79 | 31.88 | $\beta\text{-LiNaSO}_4$ |
| 12.35 | 20.36 | 26.97 | 28.94 | $\beta\text{-LiNaSO}_4$ |
| 10.59 | 21.22 | 29.02 | 39.67 | $\beta\text{-LiNaSO}_4$ + $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 11.57 | 20.88 | 25.93 | 40.54 | $\beta\text{-LiNaSO}_4$ + $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 11.24 | 22.04 | 18.14 | 48.20 | $\beta\text{-LiNaSO}_4$ + $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 11.12 | 22.21 | 9.66 | 52.54 | $\beta\text{-LiNaSO}_4$ + $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 9.6 | 20.82 | 5.35 | 57.46 | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| | | | | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 3.28 | 22.90 | 1.63 | 58.12 | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| - | 24.98 | - | 68.27 | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |

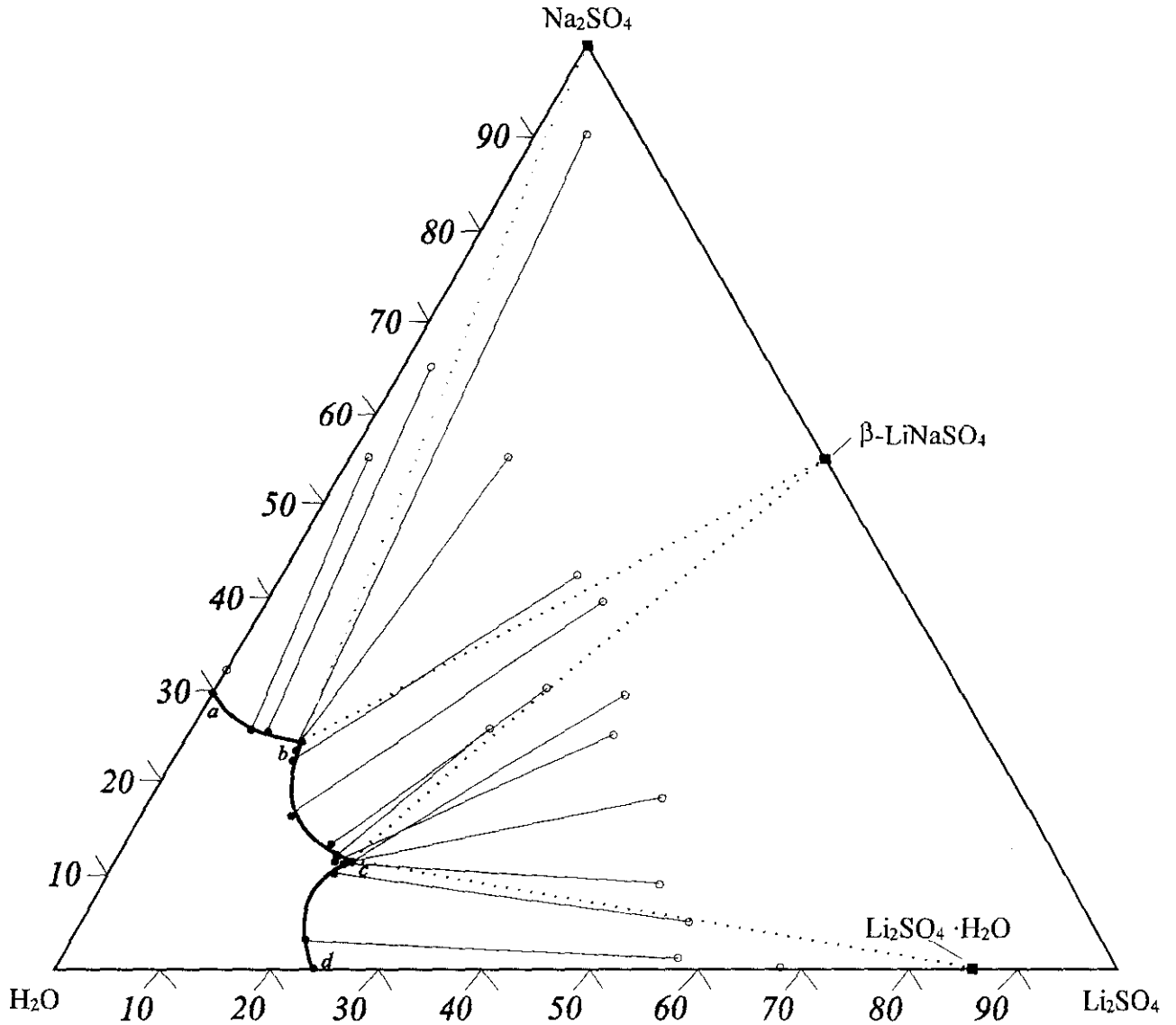


Fig. 2.3. Diagrama ternario para el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm

En la figura 2.3 aparece representado el diagrama triangular equilátero para el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 50 °C y 1 atm. En él se distinguen tres regiones de cristalización de extensión similar: Na_2SO_4 , $\beta\text{-LiNaSO}_4$ y $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Calvaca, y Nardelli, 1952). Los denominados puntos invariantes del sistema están marcados con las letras a , b , c y d , siendo b y c los puntos invariantes eutónicos. Para éstos últimos la solución se encuentra simultáneamente saturada con respecto al sulfato binario $\beta\text{-LiNaSO}_4$ y a un sulfato monocatiónico (Na_2SO_4 en el caso de b y $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ en el de c)

Los valores de equilibrio correspondientes a los segmentos $a\text{-}b$, $b\text{-}c$ y $c\text{-}d$ se han ajustado a polinomios de segundo grado, de acuerdo con la expresión:

$$y = Ax^2 + Bx + C \quad (2.1)$$

donde x es el porcentaje en peso de Li_2SO_4 e y es el porcentaje en peso de Na_2SO_4 . Dichos polinomios describen las curvas de solubilidad de las tres fases sólidas que pueden formarse en el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ y, además, permiten precisar la posición “matemática” de los puntos invariantes. Para esto último, basta con hallar los puntos de intersección de las curvas, mediante la resolución de los sistemas formados por las ecuaciones correspondientes.

Los coeficientes A , B , y C y las coordenadas de los puntos a , b y c se muestran en la tabla 2.2. Los coeficientes de correlación fueron superiores a 0,97 en todos los casos. Las concentraciones se expresan en porcentaje en peso.

Tabla 2.2. Curvas de solubilidad $y = Ax^2 + Bx + C$ e invariantes para el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

| Curva | A | B | C | Invariantes | Li_2SO_4 P% | Na_2SO_4 P% |
|-------|-------|---------|---------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|
| a-b | 0.026 | 0.743 | 29.36 | a | 0.00 | 29.38 |
| b-c | 0.081 | -3.806 | 55.811 | b | 10.649 | 24.455 |
| c-d | 0.349 | -18.293 | 239.166 | c | 20.235 | 24.455 |
| | | | | d | 24.98 | 0.00 |

2.1.3.2.. Sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Los valores experimentales de los puntos empleados para la construcción por el método de Schreinemaker del diagrama ternario para el sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 50 °C y 1atm aparecen en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 50 °C y 1atm

| Composición de la solución, Peso % | | Composición del residuo húmedo, Peso % | | Fase sólida |
|---------------------------------------|--------------------------|---|--------------------------|--|
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Li_2SO_4 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Li_2SO_4 | |
| 46,61 | 0,00 | 76,67 | 0,00 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |
| 46,61 | 2,26 | 85,05 | 2,21 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |
| 48,32 | 3,05 | 93,12 | 1,98 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |
| 47,79 | 3,86 | 81,76 | 2,90 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ |
| 49,55 | 4,69 | 81,76 | 2,25 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ |
| 47,87 | 5,04 | 95,40 | 3,86 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ |
| 45,31 | 6,06 | 83,35 | 8,12 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ |
| 19,60 | 16,31 | 37,51 | 31,23 | $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ |
| 13,11 | 22,18 | 7,85 | 32,60 | $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ + $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 12,85 | 22,65 | 6,85 | 31,89 | $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ + $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 11,94 | 24,09 | 6,99 | 39,69 | $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ + $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 9,62 | 24,06 | 3,06 | 60,73 | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 11,39 | 24,15 | 3,83 | 60,10 | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 2,98 | 23,23 | 2,29 | 56,63 | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 4,45 | 24,96 | 2,53 | 62,28 | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 0,00 | 25,66 | 0,00 | 52,25 | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |

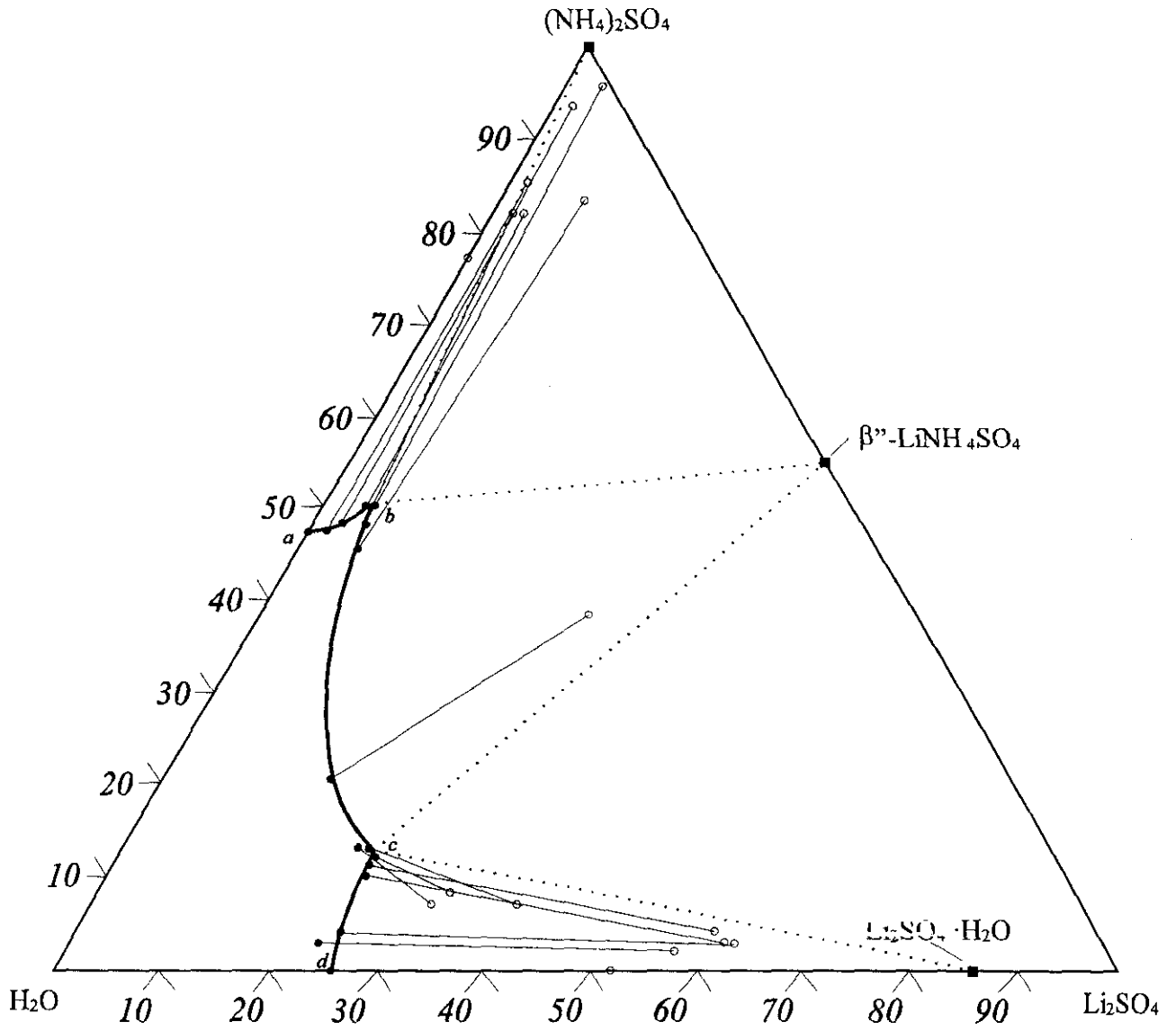


Fig. 2.4. Diagrama ternario para el sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Li_2SO_4 - H_2O a 50°C y 1 atm .

La figura 2.4 muestra la representación triangular para el sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Li_2SO_4 - H_2O a 50 °C y 1atm. Al igual que para el sistema Na_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O existen tres regiones de cristalización, siendo en este caso las posibles fases sólidas: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, β'' - LiNH_4SO_4 y $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Asimismo, los puntos *a*, *b*, *c* y *d* representan los puntos invariantes del sistema, de los cuales *b* y *c* son eutónicos. Como puede apreciarse, el campo correspondiente a las soluciones saturadas con respecto al sulfato binario β'' - LiNH_4SO_4 es de mayor extensión que el del sulfato binario análogo, β - LiNaSO_4 , en el sistema anterior.

En la tabla 2.4. se muestran los valores obtenidos para los coeficientes *A*, *B* y *C* y para los puntos invariantes *a*, *b* y *c*. Los coeficientes de correlación de los ajustes son superiores a 0,91.

Tabla 2.4. Curvas de solubilidad $y = Ax^2 + Bx + C$ e invariantes para el sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Li_2SO_4 - H_2O .

| Curva | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | Invariantes | Li_2SO_4 P% | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ P% |
|------------|----------|----------|----------|-------------|-----------------------------|---------------------------------|
| <i>a-b</i> | 0,175 | -0,218 | 46,586 | <i>a</i> | 0.00 | 46,61 |
| <i>b-c</i> | 0,067 | -3,745 | 63,324 | <i>b</i> | 4,204 | 48,463 |
| <i>c-d</i> | 0,264 | -20,191 | 344,168 | <i>c</i> | 23,966 | 11,929 |
| | | | | <i>d</i> | 25.66 | 0.00 |

2.1.3.3. Sistema Rb_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O

La tabla 2.5. contiene los datos experimentales que ha permitido dibujar el diagrama ternario por el procedimiento de Schreinemaker para el sistema Rb_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O .

Tabla 2.5. Sistema Rb_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O a 50 °C y 1atm

| Composición de la solución, Peso % | | Composición del residuo húmedo, Peso % | | Fase sólida |
|---------------------------------------|--------------------------|---|--------------------------|--|
| Rb_2SO_4 | Li_2SO_4 | Rb_2SO_4 | Li_2SO_4 | |
| 37.64 | - | 83.30 | - | Rb_2SO_4 |
| 36.48 | 2.66 | 77.10 | 1.01 | Rb_2SO_4 |
| 36.93 | 4.36 | 77.08 | 1.53 | Rb_2SO_4 |
| 39.46 | 6.26 | 61.81 | 13.72 | Rb_2SO_4 + $\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$ |
| 37.67 | 7.70 | 51.95 | 16.92 | $\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$ + Rb_7SO_4 |
| 34.01 | 8.85 | 47.96 | 24.94 | $\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$ |
| 22.74 | 12.94 | 52.38 | 23.82 | $\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$ |
| 20.75 | 14.82 | 44.10 | 25.16 | $\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$ + $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 17.96 | 17.81 | 32.05 | 32.89 | $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 14.78 | 17.14 | 23.24 | 36.34 | $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 12.37 | 16.85 | 22.79 | 43.96 | $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 10.48 | 17.33 | 27.16 | 36.51 | $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 7.91 | 17.93 | 16.06 | 43.00 | $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 5.67 | 19.61 | 18.04 | 44.12 | $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 3.15 | 19.96 | 11.55 | 27.06 | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| 1.54 | 20.82 | 9.79 | 47.88 | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| - | 24.98 | - | 68.70 | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ |

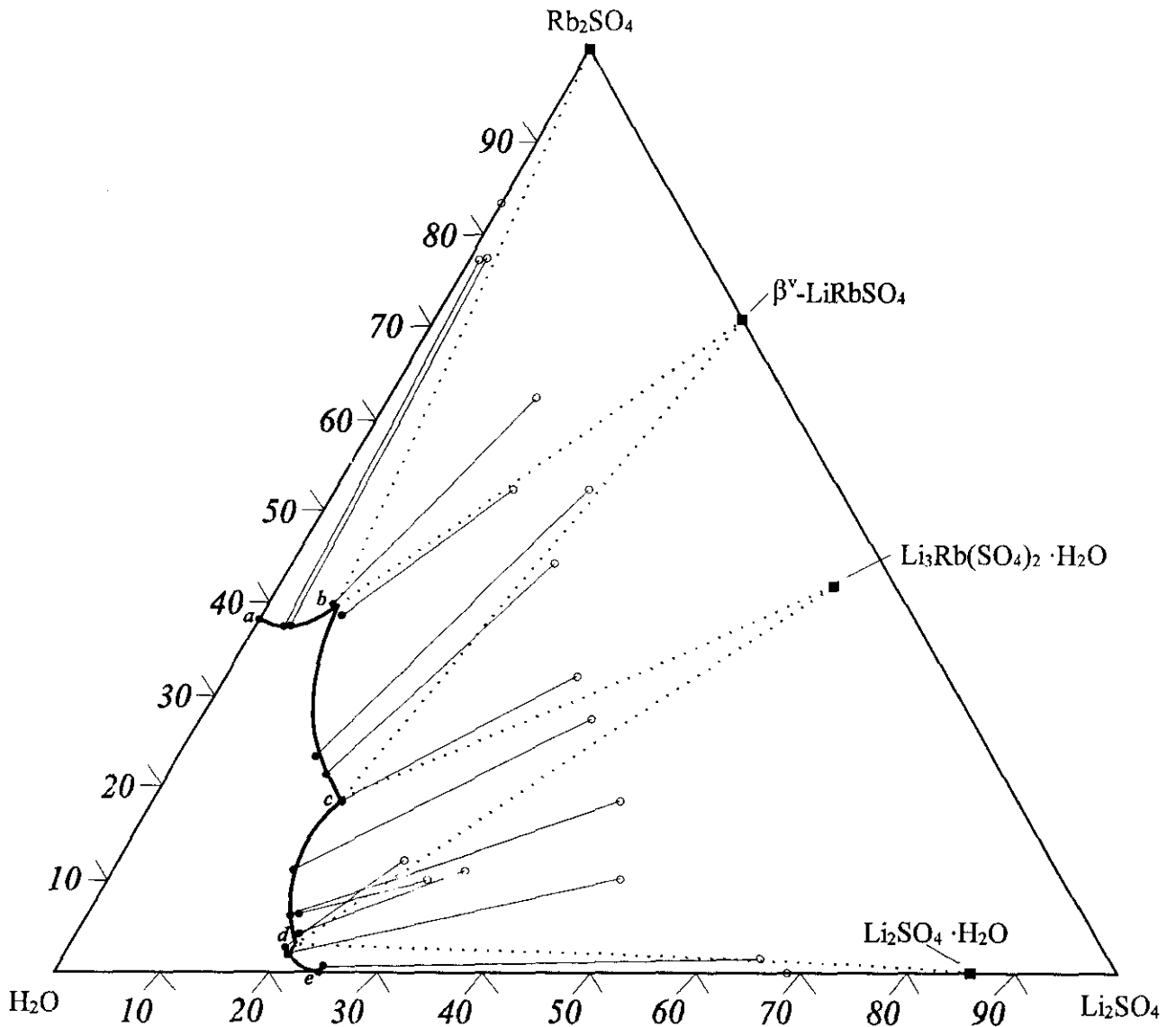


Fig. 2.5. Diagrama ternario para el sistema Rb_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O a 50°C y 1 atm .

El diagrama de fases para el sistema $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ se muestra en la figura 2.5 Como puede apreciarse, en este caso son cuatro los campos de cristalización: Rb_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$ y $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. El compuesto $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ no ha sido descrito previamente en la literatura especializada, por lo que puede considerarse un compuesto nuevo. Dicha fase se obtuvo por primera vez durante el proceso de elaboración del diagrama ternario. Su presencia fue detectada además cuando se realizaron los diagramas de difracción de polvo de los residuos sólidos. Posteriormente, para definir esta fase de forma precisa ha sido necesario determinar su estructura y composición. El estudio de caracterización de este compuesto se presenta en un apéndice al final de este capítulo.

Los coeficientes A , B y C y las coordenadas calculadas para los puntos invariantes se muestran en la tabla 2.6. Como en los sistemas anteriores los ajustes a los polinomios de segundo grado fueron buenos, obteniéndose coeficientes de correlación superiores a 0,99 en todos ellos.

Tabla 2.6 Curvas de solubilidad $y = Ax^2 + Bx + C$ e invariantes para el sistema $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

| Curva | A | B | C | Invariantes | Li_2SO_4 P% | Rb_2SO_4 P% |
|-------|-------|---------|---------|-------------|--------------------------------|-----------------------------|
| $a-b$ | 0,216 | -1,075 | 37,671 | a | 0,00 | 37,64 |
| $b-c$ | 0,220 | -7,394 | 81,794 | b | 7,017 | 40,763 |
| $c-d$ | 1,118 | -43,736 | 433,349 | c | 15,981 | 19,908 |
| $d-e$ | 0,299 | -14,063 | 164,747 | d | 18,585 | 6,643 |
| | | | | e | 24,98 | 0,00 |

2.2. Reducción de la solubilidad en sistemas ternarios por adición de CH₃OH.

2.2.1. Introducción

Los sulfatos de litio estudiados en este trabajo son compuestos altamente solubles en agua y muy poco solubles en solventes orgánicos. Como consecuencia, cuando se emplean solventes mixtos la solubilidad decrece progresivamente a medida que disminuye la proporción de agua. En particular, la solubilidad en mezclas de agua/metanol de todos ellos se hace prácticamente cero para solventes mixtos con contenidos de metanol por encima del 60 % en peso. (Karpinski et al., 1985). De igual modo, la concentración de equilibrio de las soluciones con distintas relaciones M_2SO_4/Li_2SO_4 disminuye a medida que el P% de CH₃OH en el solvente aumenta. Esta disminución progresiva de la solubilidad, tanto para los compuestos puros, como para las mezclas M_2SO_4/Li_2SO_4 se traduce en una reducción del campo de las soluciones subsaturadas. En la fig.2.6 se muestra un diagrama tridimensional hipotético en el que se puede apreciar esta reducción para un rango de composiciones del solvente que va desde el agua pura (0% de CH₃OH) hasta un solvente mixto con un 50 % de CH₃OH.

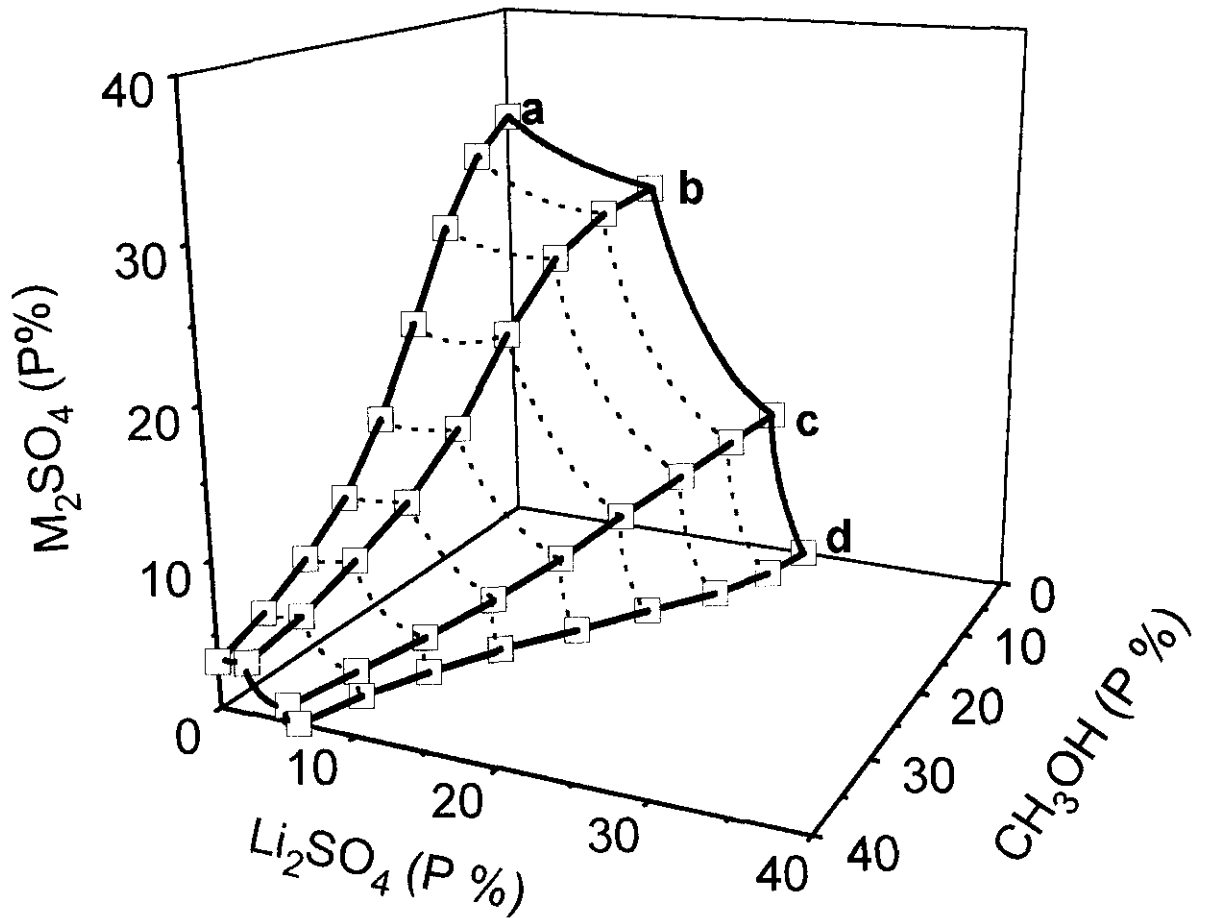


Fig.2.6. Diagrama tridimensional hipotético para un sistema M_2SO_4 - Li_2SO_4 -(H_2O/CH_3OH)

En los sistemas M_2SO_4 - Li_2SO_4 estudiados, este efecto puede cuantificarse experimentalmente mediante la determinación de la solubilidad de las distintas fases sólidas en solventes con diferentes proporciones H_2O/CH_3OH . Se obtienen de este modo curvas de solubilidad isoterma, referidas a soluciones con estequiometría de soluto idénticas a la de la fase sólida correspondiente. El interés de este estudio en el marco de la presente Tesis reside en que la técnica de cristalización empleada se basa en este fenómeno de reducción de solubilidad.

2.2.2. Procedimiento experimental. Determinación de la solubilidad en solventes mixtos de composición variable

Las solubilidades de los sulfatos dobles β -LiNaSO₄, β "-LiNH₄SO₄, β -LiRbSO₄ y Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O, y de los monocatiónicos Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, Rb₂SO₄ y Li₂SO₄·H₂O, en un solvente mixto H₂O-CH₃OH se han determinado equilibrando cristales de dichos compuestos y soluciones con relaciones H₂O/CH₃OH diferentes. Las mezclas de cristales y soluciones se colocaron en una celda termostataada a 50 °C 0,2 y se mantuvieron agitadas durante períodos de 18 a 24 horas, con el fin de alcanzar el equilibrio químico. Las soluciones saturadas fueron entonces extraídas de la celda y analizadas siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.2.

La dependencia de la solubilidad de los sulfatos dobles β -LiNaSO₄, β "-LiNH₄SO₄, β -LiRbSO₄ y Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O, y de los monocatiónicos Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, Rb₂SO₄ y Li₂SO₄·H₂O respecto a la composición del solvente, y a temperatura constante de 50 °C ± 0,2, puede ser expresada mediante polinomios de segundo y tercer grado con la forma general:

$$S_{sul} = Am^3 + Bm^2 + Cm + D, \quad (2.2)$$

donde S_{sul} es el porcentaje en peso de sulfato con respecto a la solución y m el porcentaje en peso de metanol en el solvente mixto H₂O-CH₃OH. Los coeficientes A , B , C y D se determinan mediante ajuste por mínimos cuadrados a los datos experimentales.

2.2.3. Resultados

2.2.3.1. Sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Las tablas 2.7, 2.8 y 2.9 recogen los valores de solubilidad en un solvente mixto $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ para los compuestos Na_2SO_4 , $\beta\text{-LiNaSO}_4$ y $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Las curvas de solubilidad construidas con estos datos se muestran en las figuras 2.7, 2.8 y 2.9. En dichas figuras se muestra también el polinomio de ajuste de acuerdo con la ec (2.2). Como puede observarse en estas figuras, de acuerdo con las previsiones, la solubilidad decrece a medida que aumenta la concentración de metanol.

Tabla 2.7. Solubilidad del Na_2SO_4 en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y 1atm

| CH_3OH (Peso % de solvente) | Na_2SO_4 (Peso % de solución) |
|---|---|
| 0 | 32,30 |
| 5 | 24,00 |
| 10 | 19,35 |
| 15 | 14,83 |
| 20 | 10,33 |
| 25 | 6,82 |
| 30 | 5,06 |
| 35 | 3,37 |
| 40 | 2,02 |
| 45 | 1,27 |
| 50 | 0,52 |

Tabla 2.8. Solubilidad del $\beta\text{-LiNaSO}_4$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y 1atm

| CH_3OH (Peso % de solvente) | $\beta\text{-LiNaSO}_4$ (Peso % de solución) |
|---|--|
| 0 | 31,27 |
| 5 | 26,46 |
| 10 | 23,77 |
| 15 | 20,14 |
| 20 | 17,27 |
| 25 | 11,4 |
| 30 | 8,57 |
| 35 | 6,00 |
| 40 | 3,74 |
| 45 | 2,54 |
| 50 | 1,65 |

Tabla 2.9. Solubilidad del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a 50°C y 1atm

| CH_3OH (Peso % de solvente) | $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Peso % de solución) |
|---|--|
| 0 | 24,98 |
| 5 | 26,04 |
| 10 | 22,86 |
| 15 | 19,78 |
| 20 | 16,65 |
| 25 | 14,27 |
| 30 | 11,57 |
| 35 | 9,35 |
| 40 | 7,55 |
| 45 | 5,51 |
| 50 | 4,41 |

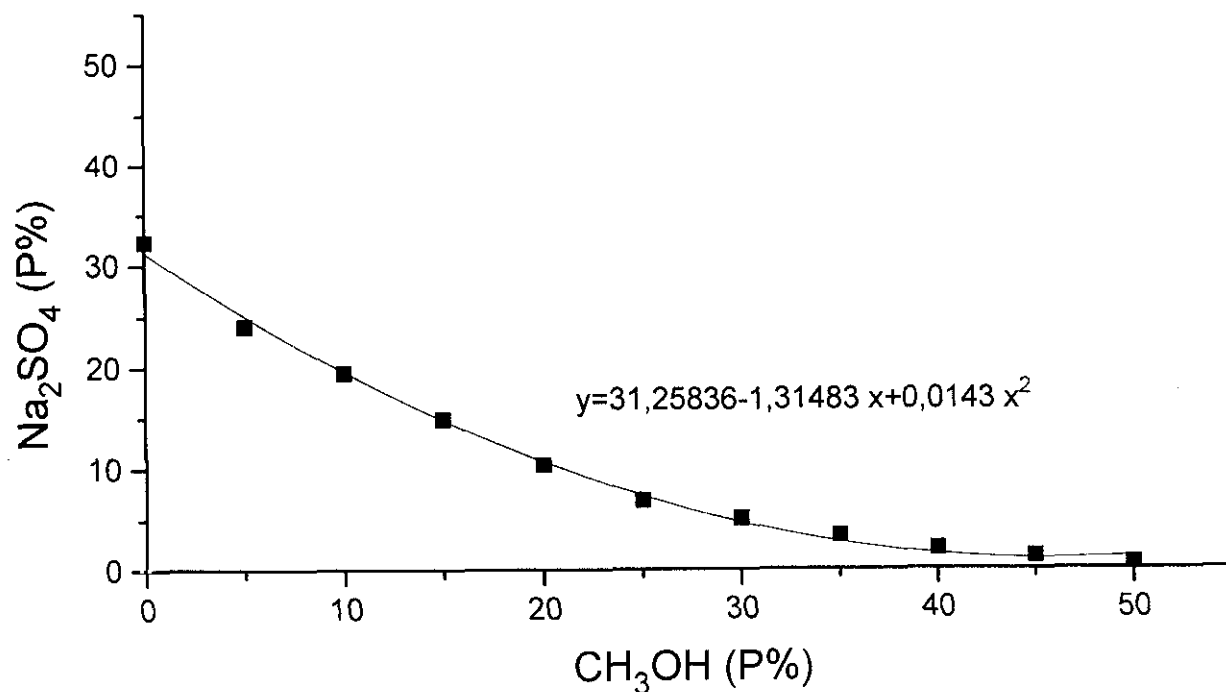


Fig. 2.7. Curva de solubilidad del Na_2SO_4 en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a 50°C y 1atm

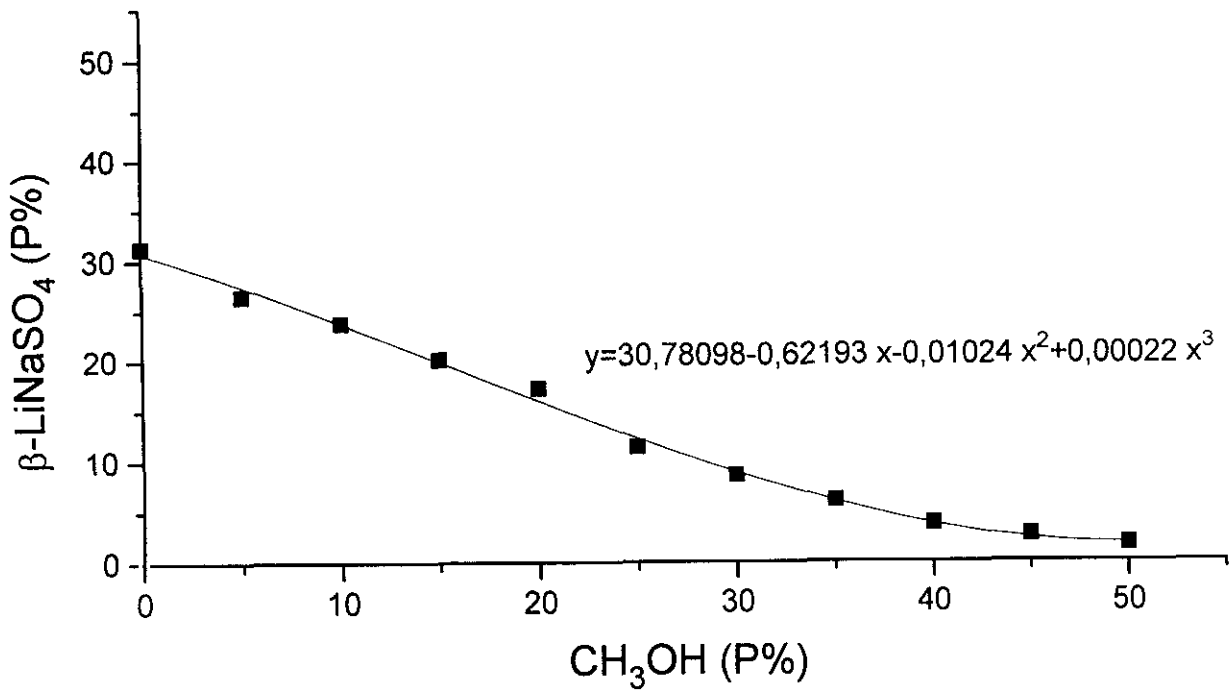


Fig. 2.8. Curva de solubilidad del β -LiNaSO₄ en H₂O/CH₃OH a 50 °C y 1atm

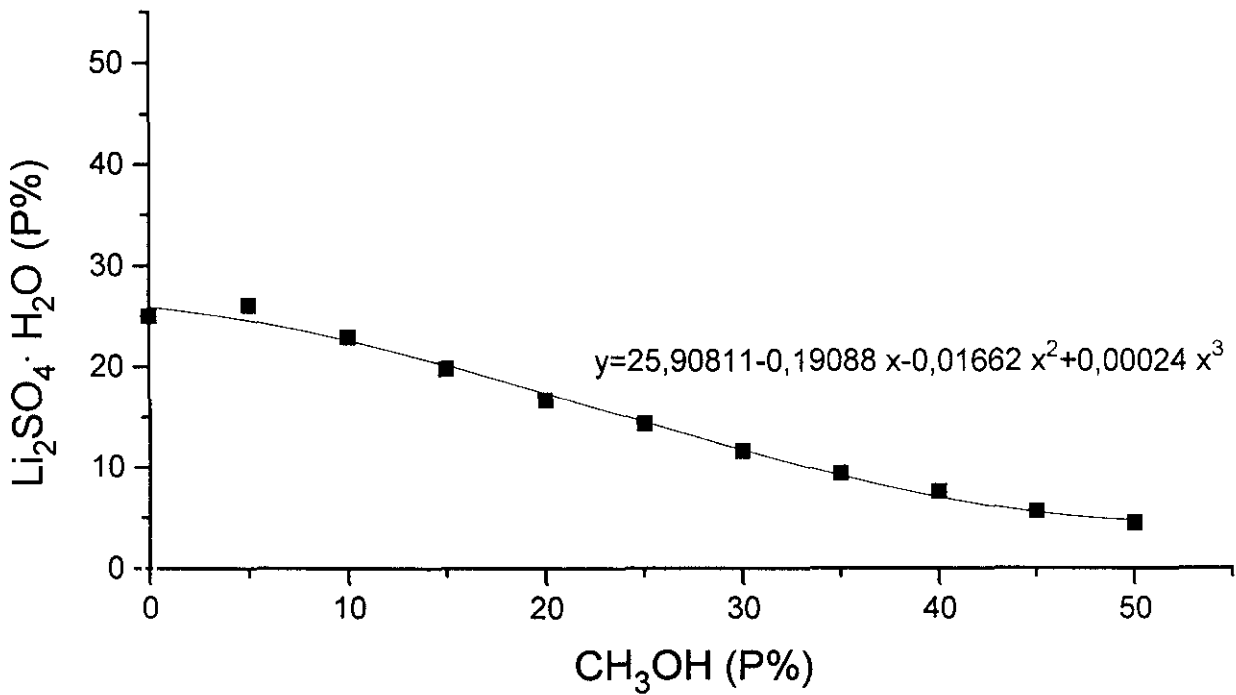


Fig. 2.9. Curva de solubilidad del Li₂SO₄·H₂O en H₂O/CH₃OH a 50 °C y 1atm

2.2.3.2. Sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Los valores de solubilidad en un solvente mixto $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ para los compuestos $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ se muestran en las tablas 2.10 y 2.11, respectivamente. Las curvas de solubilidad correspondientes a estas fases, así como sus polinomios de ajuste, aparecen en las figuras 2.10 y 2.11. De forma similar a lo que ocurría con los compuestos del sistema anterior, la solubilidad decrece al aumentar la proporción de metanol.

Tabla 2.10. Solubilidad del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y 1atm

| CH_3OH (Peso % de solvente) | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Peso % de solución) |
|---|---|
| 0 | 45,63 |
| 5 | 47,05 |
| 10 | 44,34 |
| 15 | 38,81 |
| 25 | 32,83 |
| 30 | 29,67 |
| 35 | 23,66 |
| 40 | 19,53 |
| 45 | 15,26 |
| 50 | 12,99 |

Tabla 2.11. Solubilidad del $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y 1atm

| CH_3OH (Peso % de solvente) | $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ (Peso % de solución) |
|---|---|
| 0 | 34,75 |
| 5 | 31,09 |
| 10 | 28,53 |
| 15 | 24,63 |
| 20 | 21,17 |
| 25 | 16,80 |
| 30 | 13,64 |
| 35 | 10,28 |
| 40 | 7,06 |
| 45 | 5,47 |
| 50 | 3,79 |

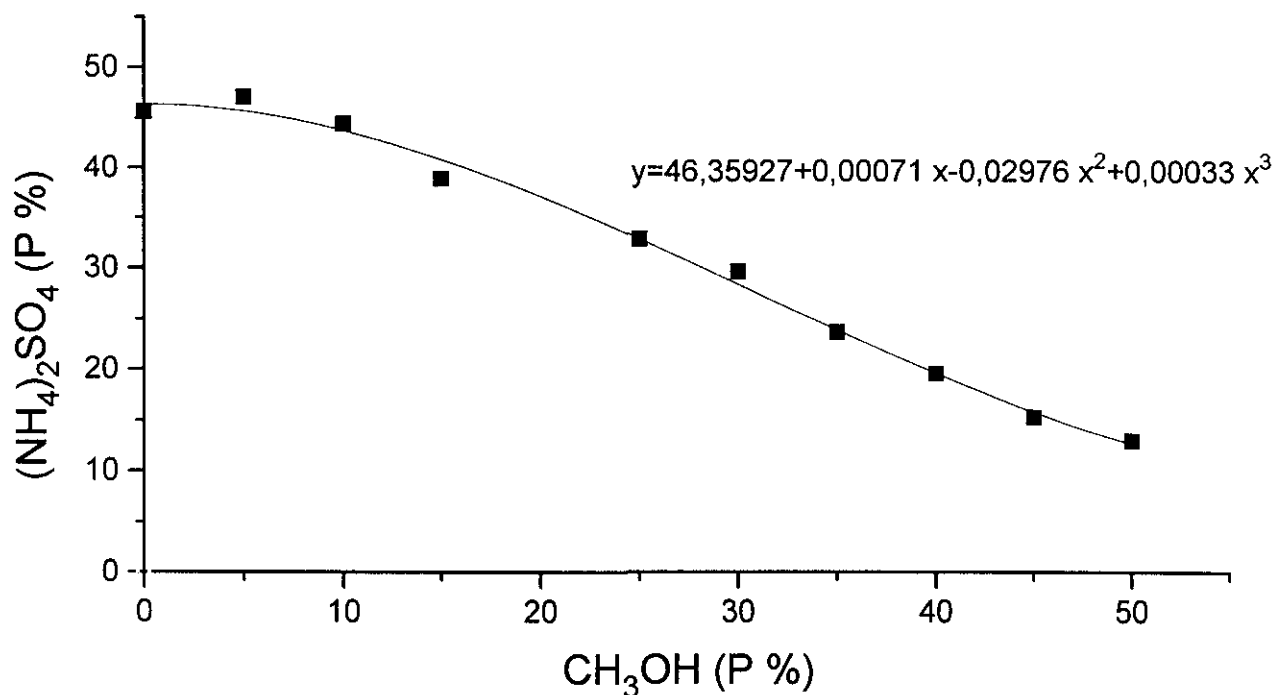


Fig. 2.10. Curva de solubilidad del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y 1atm

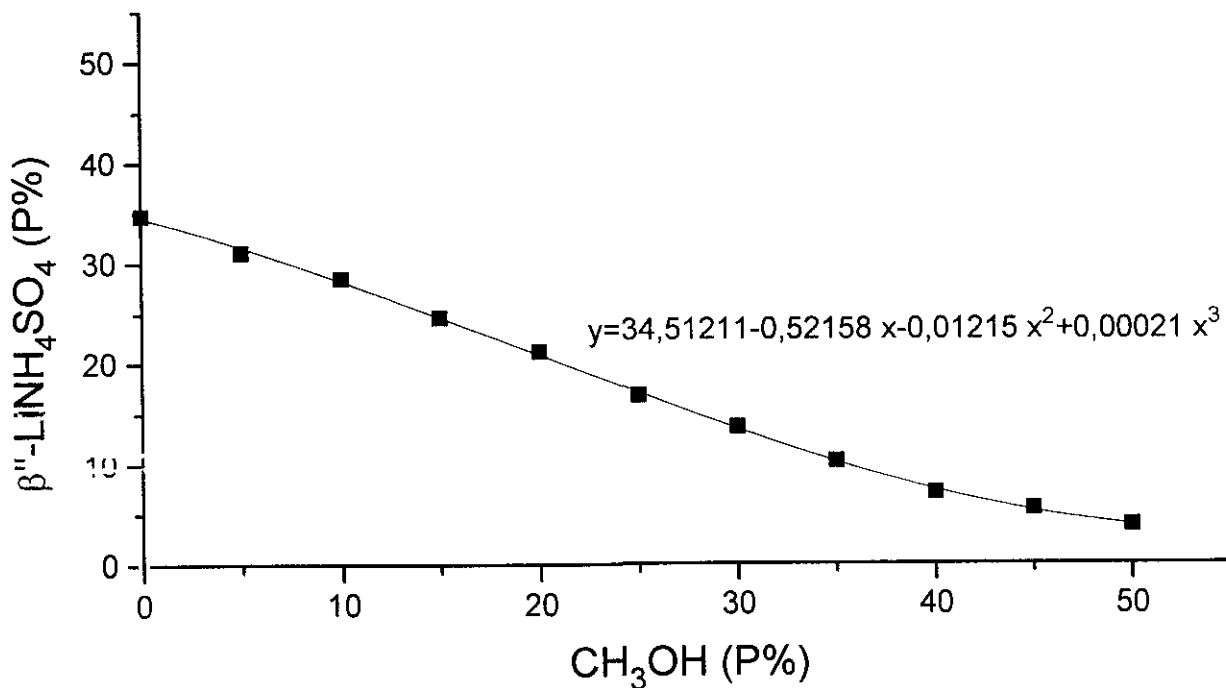


Tabla 2.11. Curva de solubilidad del $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y 1atm

2.2.3.3. Sistema $Rb_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$

Los valores de solubilidad para los compuestos Rb_2SO_4 , $\beta^V-LiRbSO_4$ y $Li_3Rb(SO_4)_2 \cdot H_2O$ en un solvente mixto H_2O/CH_3OH se muestran en las tablas 2.12, 2.13 y 2.14. Las curvas de solubilidad y los polinomios correspondientes aparecen en las figuras 2.12, 2.13, y 2.14. Una vez más, la solubilidad decrece con la proporción de metanol hasta alcanzar valores muy bajos para un 50 % en peso de metanol.

Tabla. 2.12. Solubilidad del Rb_2SO_4 en H_2O/CH_3OH a 50 °C y 1atm

| CH₃OH (Peso % de solvente) | Rb₂SO₄ (Peso % de solución) |
|--|--|
| 0 | 37,84 |
| 5 | 31,56 |
| 10 | 24,65 |
| 15 | 18,87 |
| 20 | 14,91 |
| 25 | 9,87 |
| 30 | 6,6 |
| 35 | 3,42 |
| 40 | 3,26 |
| 45 | 1,99 |
| 50 | 0,83 |

Tabla. 2.13. Solubilidad del $\beta^V-LiRbSO_4$ en H_2O/CH_3OH a 50 °C y 1atm

| CH₃OH (Peso % de solvente) | $\beta^V-LiRbSO_4$ (peso % de solución) |
|--|---|
| 0 | 33,88 |
| 5 | 28,60 |
| 10 | 23,17 |
| 15 | 17,89 |
| 20 | 14,26 |
| 25 | 10,32 |
| 30 | 7,58 |
| 35 | 5,38 |
| 40 | 3,60 |
| 45 | 2,50 |
| 50 | 1,61 |

Tabla. 2.14. Solubilidad del $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a 50°C y 1atm

| CH_3OH (Peso % de solvente) | $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Peso % de solución) |
|---|---|
| 0 | 30,769 |
| 5 | 26,881 |
| 10 | 22,052 |
| 15 | 16,639 |
| 20 | 14,551 |
| 25 | 12,536 |
| 30 | 10,073 |
| 35 | 7,908 |
| 40 | 5,354 |
| 45 | 4,417 |
| 50 | 3,165 |

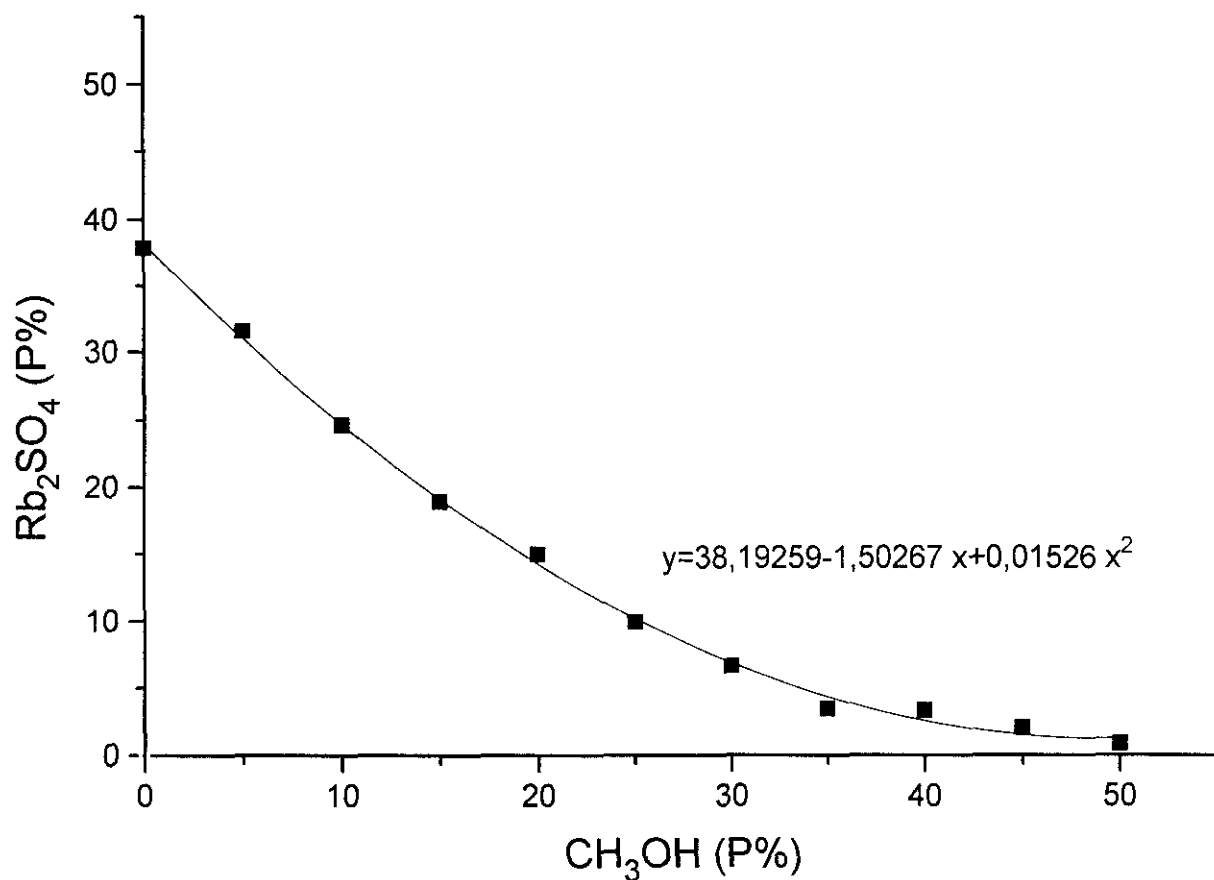


Fig. 2.12. Curva de solubilidad del Rb_2SO_4 en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a 50°C y 1atm

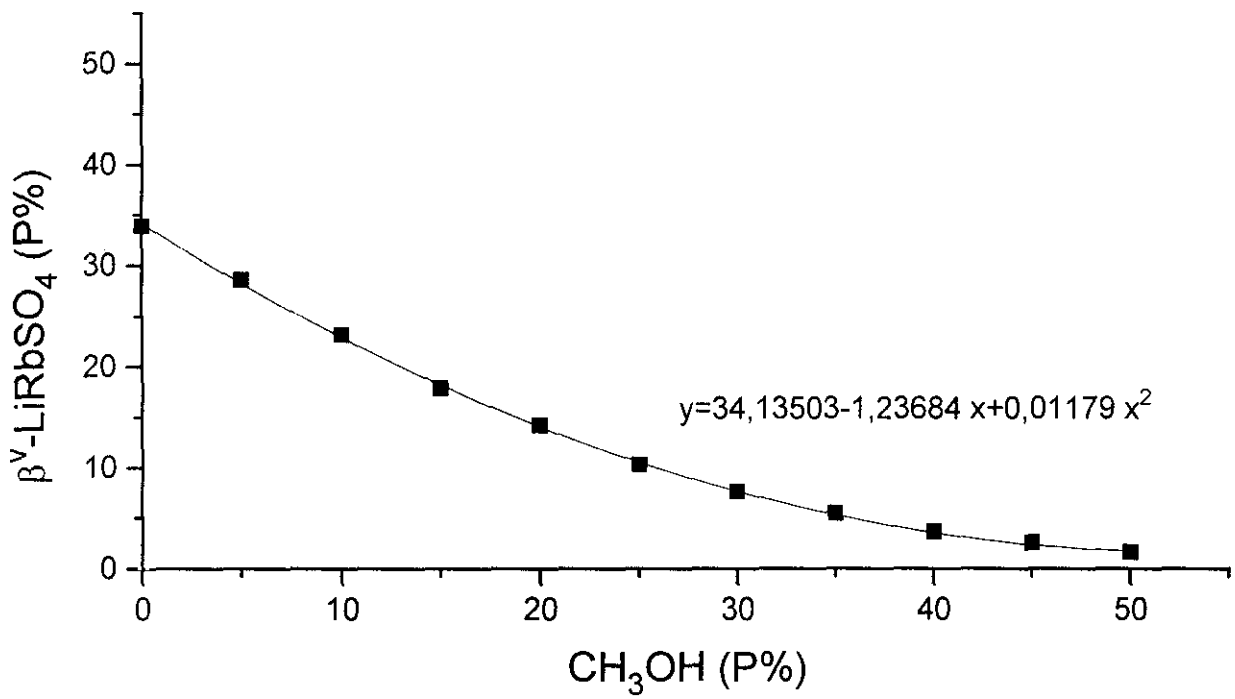


Fig. 2.13. Curva de solubilidad del $\beta^V\text{-LiRbSO}_4$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm

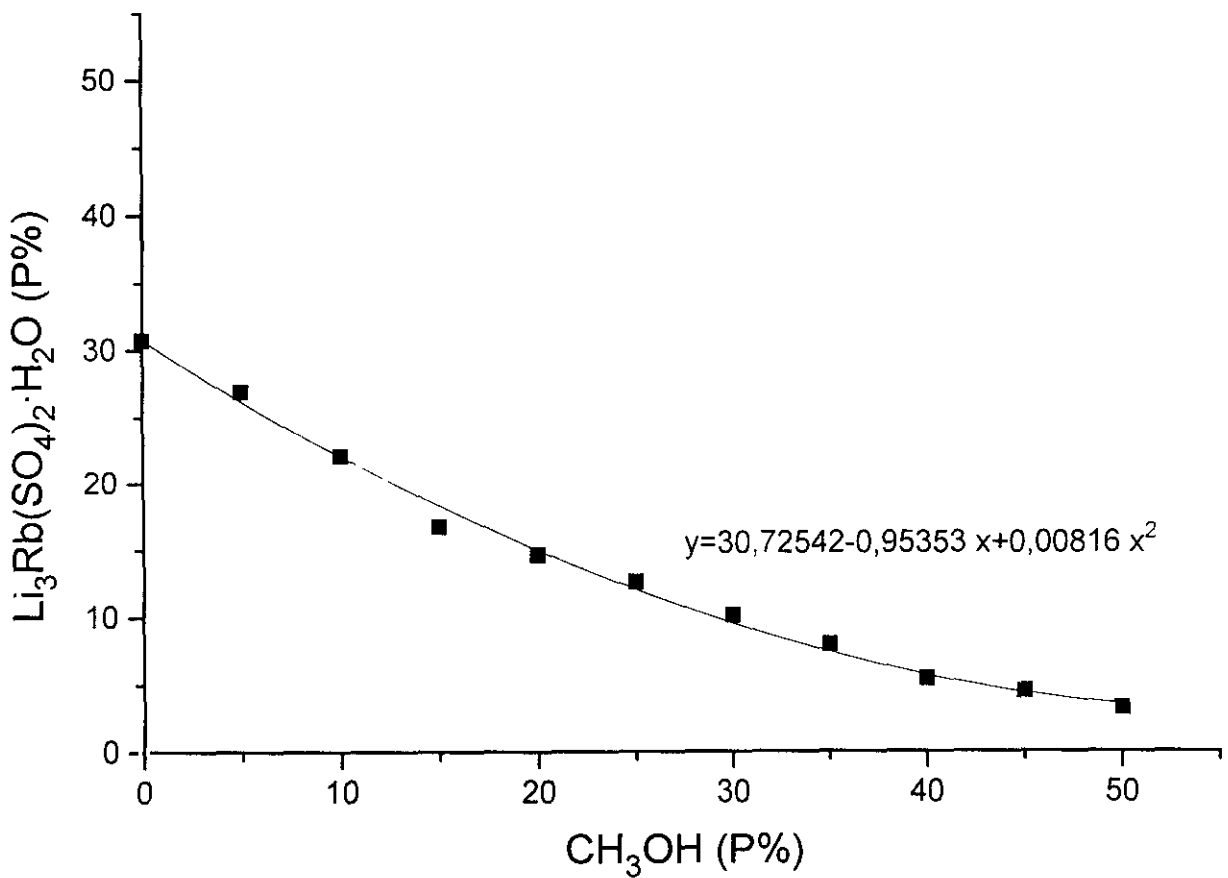


Fig. 2.14. Curva de solubilidad del $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm

Apéndice. Caracterización del compuesto $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

1. Procedimiento experimental.

La caracterización del compuesto $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ha consistido en la determinación de su estructura por difracción de rayos X, la interpretación de su espectro en la región del infrarrojo y la realización de un breve estudio térmico (TG y ATD). En este apéndice no se pretende hacer un estudio en profundidad de las características cristal químicas de este compuesto, ni tampoco estudiar su comportamiento térmico y dinámico. Se trata tan solo de presentar unos datos preliminares con el objeto de definir de manera precisa una fase sólida desconocida hasta la fecha.

La difracción de rayos X se llevó a cabo utilizando un difractorómetro Enraf-Nonious CAD4 con radiación de $\text{MoK}\alpha$, monocromada con grafito. Los parámetros de celda se obtuvieron mediante un refinamiento por mínimos cuadrados a partir de 25 reflexiones de alto ángulo ($26^\circ < \theta < 35^\circ$). Los datos de intensidad fueron recogidos utilizando un barrido ω - 2θ . Se midieron tres reflexiones estándar cada hora, dando una caída total de 0,67 %. Sobre las medidas tomadas se efectuaron las correcciones de polarización de Lorentz y de absorción. La resolución de la estructura se realizó empleando el programa OMEGA90 (Rius y Miratvilles, 1991), siendo refinada para F^2 con el programa SHELXL-93 (Sheldrick, 1993). Todos los átomos se refinaron anisotrópicamente, con excepción de los de hidrógeno, que se refinaron isotrópicamente. Las distancias $\text{OH}_2\text{O}-\text{H}$ se restringieron a su valor común. Los cálculos se realizaron en un VAX 4000/3000.

El espectro infrarrojo se obtuvo utilizando un espectrómetro NICOLET 20 SXCFTIR. El espectro se tomó en el rango de 240 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

El estudio termogravimétrico se llevó a cabo sobre 9,57 mg de muestra con un equipo STANTON modelo STA 781. La muestra y el patrón de referencia $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente calcinada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$) se colocaron en pocillos de Pt-Rh de 6 mm. de diámetro y un volumen de 135 mm^3 . El calentamiento se realizó en atmósfera de aire, en un intervalo de $18\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$. La velocidad de calentamiento fue de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2. Determinación estructural

Los datos estructurales del $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ y los parámetros del refinamiento se muestran en la tabla 2.15. En la tabla 2.16 aparecen las coordenadas atómicas y los factores isotrópicos de temperatura. Las figuras 2.15a y 2.15b muestran dos proyecciones de la estructura del $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, según $[100]$ y $[010]$, respectivamente.

Tabla 2.15. Datos estructurales y parámetros de refinamiento para el $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

| | | | |
|---------------------------------------|---|---|--|
| Fórmula empírica | $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Coefficiente absorción | $6,606 \text{ mm}^{-1}$ |
| Peso fórmula | 316,43 | F(000) | 152 |
| Temperatura | 293(2)K | Tamaño del cristal | 0,38 x 0,34 x 0,22 mm |
| Longitud de onda | 0,71069Å | Rango de θ | 2,56 a 39,94 ° |
| Sistema cristalino | P1 | Rango de índices | $0 \leq h \leq 9, -9 \leq k, -14 \leq l \leq 12$ |
| Dimensiones de la celda unidad | a = 5,1356(3) Å b = 4,9853(4) Å c = 8,2712(9) Å $\alpha = 90,00 (8)^\circ$ $\beta = 105,729 (8)^\circ$ $\gamma = 90,00(8)^\circ$ | Reflexiones recogidas | 2713 |
| Volumen | 203,83(3) Å ³ | Ref. independientes | 2065[R(int) = 0,0167] |
| Z | 1 | Corrección absorción | Semi-empírico psi-scans |
| Densidad (calc.) | 2,578 g/cm ³ | Método de refinamiento | matriz mín. cuadrados F ² |
| | | Dat /restric/parámetros | 2065/90/133 |
| | | Bondad ajuste F² | 1.139 |
| | | Índices final. R ($1 > 2 \sigma(1)$) | R1 = 0,0444, wR2 = 0,1284 |
| | | Índices R (todos los datos) | R1 = 0,0601, wR2 = 0,1364 |
| | | Picos de difracc. max | 1,205 y -1,277c. Å ³ |

Tabla 2.16. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para 1. U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

| Atom | x | y | z | U(eq) |
|------|-----------|-----------|-----------|-------|
| Rb1 | 0 | 0 | 0 | 28(1) |
| S1 | -1667(3) | 62(3) | 4188(2) | 11(1) |
| O1 | -2416(1) | -1165(10) | 5620(6) | 21(1) |
| O2 | 1248(11) | -295(13) | 4355(7) | 24(1) |
| O3 | -3233(13) | -1093(10) | 2590(6) | 22(1) |
| O4 | -2180(13) | 2992(9) | 4199(7) | 22(1) |
| S2 | 4114(3) | 5044(3) | -1632(2) | 11(1) |
| O5 | 5080(12) | 3727(10) | -2960(6) | 21(1) |
| O6 | 5621(13) | 4026(11) | 22(6) | 24(1) |
| O7 | 4542(14) | 7962(9) | -1722(7) | 26(1) |
| O8 | 1205(11) | 4518(14) | -1914(8) | 26(1) |
| OW1 | 2226(13) | 5017(13) | 2689(8) | 29(1) |
| Li1 | -1881(25) | 5018(26) | 6255(16) | 18(2) |
| Li2 | 4376(28) | 104(23) | 6327(14) | 17(2) |
| Li3 | 5738(30) | 5107(26) | 22.31(18) | 20(2) |

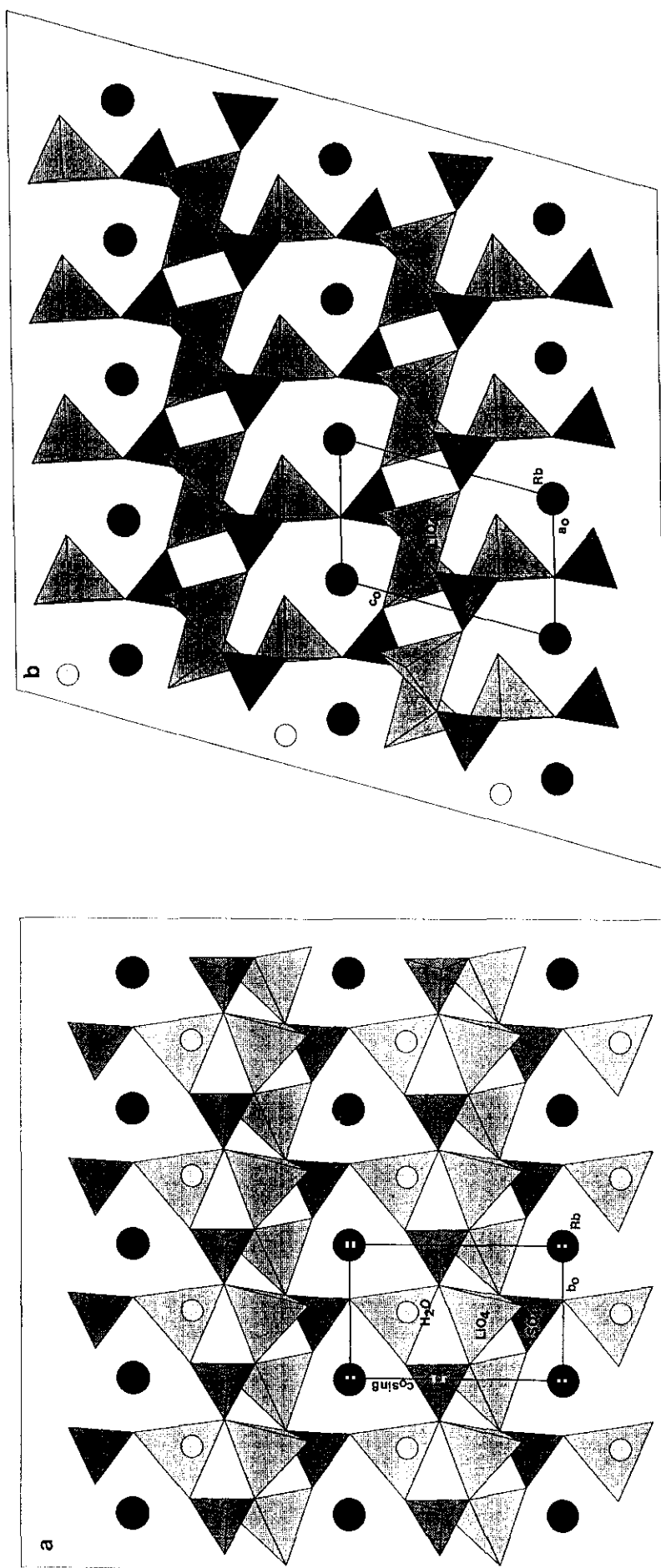


Fig. 2.15. Proyección de la estructura del $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ según (a) la dirección $[100]$ y (b) la dirección $[010]$

En la tabla 2.17 se presenta una selección de distancias y ángulos de enlace. Como puede apreciarse, las distancias interatómicas y los ángulos Li-O-Li permiten asignar una coordinación tetraédrica para los átomos de Li. Mientras que en el caso del Li(1) y Li(2) los cuatro oxígenos del poliedro de coordinación pertenecen a los grupos sulfato, para el Li(3) la coordinación tetraédrica está definida por tres oxígenos pertenecientes a grupos sulfato y un cuarto oxígeno corespondiente a la molécula de agua. Los aniones SO_4^{2-} son tetraedros casi regulares que comparten sus vértices con tetraedros distorsionados LiO_4 . Como puede verse claramente en la figura 2.15a, la alternancia de grupos SO_4^{2-} y LiO_4 define un entramado de anillos de seis tetraedros en una disposición similar a la estructura tipo β -tridimita.

Tabla 2.17. Selección de distancias y ángulos de enlace en la estructura del $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

| | | | |
|-----------|-----------|--|-----------------|
| Rb1-O8 | 2.915(6) | O8#5-Li1-O4 | 118.8(6) |
| Rb1-O7#1 | 2.959(7) | O8#5-Li1-O5#11 | 105.2(6) |
| Rb1-O6#2 | 3.018(5) | O4-Li1-O5#11 | 103.8(7) |
| Rb1-O3 | 3.094(5) | O8#5-Li1-O1#7 | 111.5(8) |
| Rb1-O7#3 | 3.209(6) | O4-Li1-O1#7 | 107.2(6) |
| Rb1-O8#3 | 3.300(7) | O5#11-Li1-O1#7 | 109.9(5) |
| Rb1-OW1#3 | 3.324(6) | O5#5-Li2-O7#14 | 107.8(6) |
| Rb1-O9 | 3.336(7) | O5#5-Li2-O2 | 113.4(6) |
| Rb1-O2 | 3.486(5) | O7#14-Li2-O2 | 118.8(7) |
| Rb1-O6 | 3.512(7) | O5#5-Li2-O1#9 | 106.8(7) |
| Rb1-O5#2 | 3.532(6) | O7#14-Li2-O1#9 | 102.6(6) |
| Rb1-O1#4 | 3.544(5) | O2-Li2-O1#9 | 106.2(6) |
| Li1-O1#7 | 1.937(13) | O6-Li3-OW | 113.2(9) |
| Li1-O4 | 1.94(14) | O6-Li3-O3#8 | 110.9(6) |
| Li1-O5#11 | 1.955(13) | O9-Li3-O3#8 | 102.6(7) |
| Li1-O8#5 | 1.89(2) | O6-Li3-O4#9 | 120.6(7) |
| Li2-O1#9 | 1.995(13) | O9-Li3-O4#9 | 98.6(6) |
| Li2-O2 | 1.97(2) | O3#8-Li4-O1#9 | 108.9(8) |
| Li2-O5#5 | 1.904(13) | | |
| Li2-O7#14 | 1.918(11) | Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes: | |
| Li3-O3#8 | 1.968(14) | #1 x-1, -y-1, z | #2 x-1, y, z |
| Li3-O4#9 | 1.99(2) | #3 x, y-1, z | #4 x, y, z-1 |
| Li3-O6 | 1.89(14) | #5 x, y, z+1 | #6 x+1, y, z-1 |
| Li3-OW | 1.94(2) | #7 x, y+1, z | #8 x+1, y+1, z |
| | | #9 x+1, y, z | #10 x, y+1, z-1 |
| | | #11 x-1, y, z+1 | #12 x-1, y+1, z |
| | | #13 x, y+1, z+1 | #14 x, y-1, z+1 |
| | | #15 x+1, y-1, z | #16 x+1, y, z+1 |

3. Espectro infrarrojo

El espectro en la región del infrarrojo se muestra en la figura 2.16. Los picos correspondientes a los modos vibracionales S-O aparecen entre las frecuencias 1666cm^{-1} - 999cm^{-1} y 632 cm^{-1} - 375 cm^{-1} . Las frecuencias se han asignado de la siguiente forma: $\gamma_1 = 999\text{ cm}^{-1}$; $\gamma_2 = 470\text{ cm}^{-1}$ y 375 cm^{-1} ; $\gamma_3 = 1138\text{ cm}^{-1}$ y 1108 cm^{-1} ; $\gamma_4 = 632\text{ cm}^{-1}$. Los modos vibracionales correspondientes a la molécula de agua se encuentran entre las frecuencias 3526 cm^{-1} y 3392 cm^{-1} ("stretching" simétrico y antisimétrico del OH), y 1666 cm^{-1} y 1638 cm^{-1} ("bending" H-O-H).

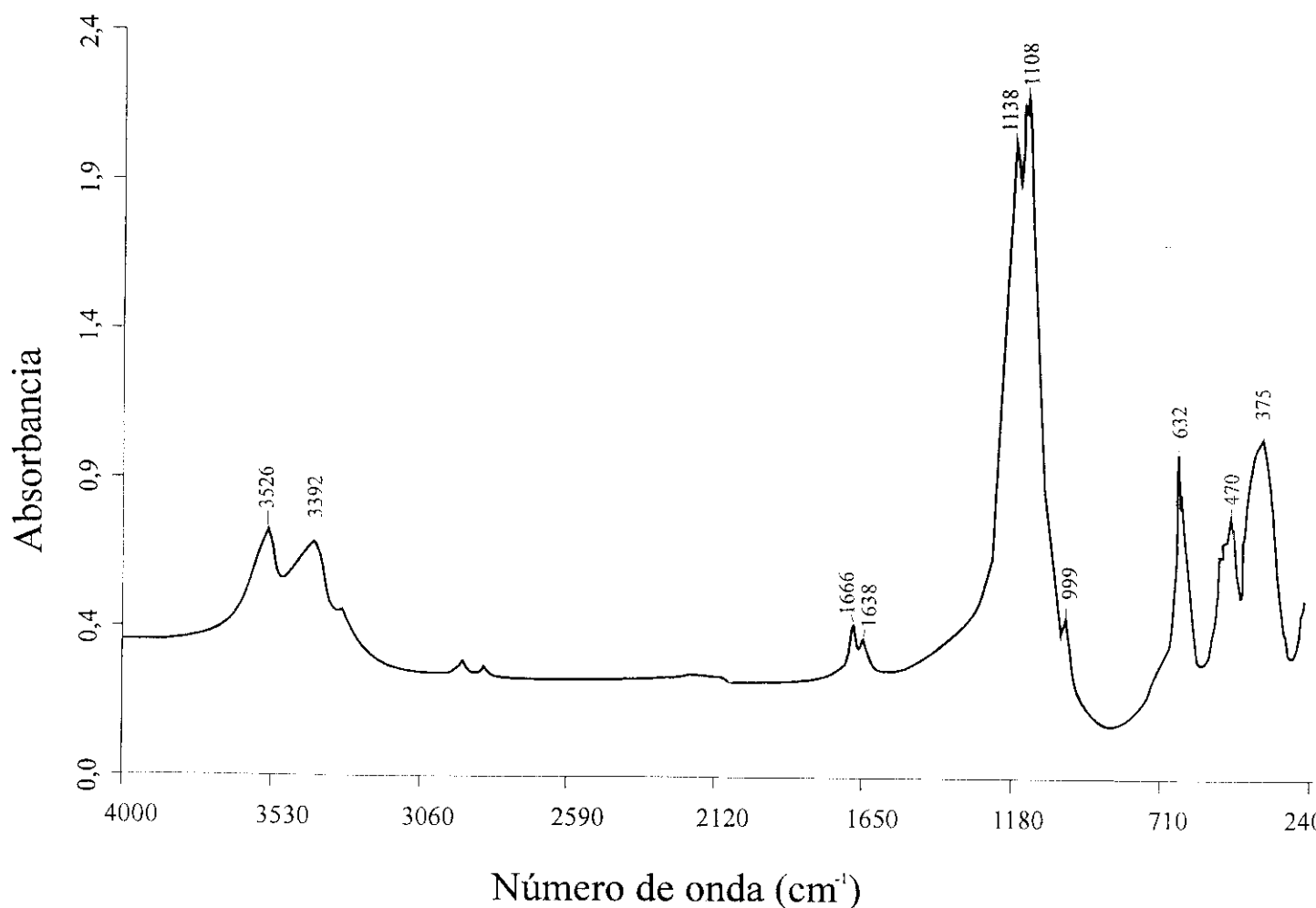


Fig. 2.16. Espectro infrarrojo del $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4. Análisis térmico

Las curvas de termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) se muestran en la figura 2.17. En la curva ATD se distinguen cuatro efectos endotérmicos cerca de las temperaturas 439 K, 525 K, 581 K y 697 K: El primer pico corresponde a una deshidratación parcial de 0,2 moléculas de H₂O por mol. La intensidad de este pico no se justifica con una deshidratación tan pequeña y parece indicar la existencia de un reordenamiento estructural relacionado con la pérdida de agua. Los picos segundo y tercero corresponden también a deshidrataciones parciales. El grado de deshidratación alcanzado al final del proceso se sitúa en torno a 0,7 moléculas de agua por mol. El pico endotérmico que aparece a cerca de los 697 K se puede relacionar con un proceso de fusión.

Todos estos resultados indican un interesante comportamiento térmico del Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O, cuyo análisis en profundidad se escapa de los objetivos de este apéndice.

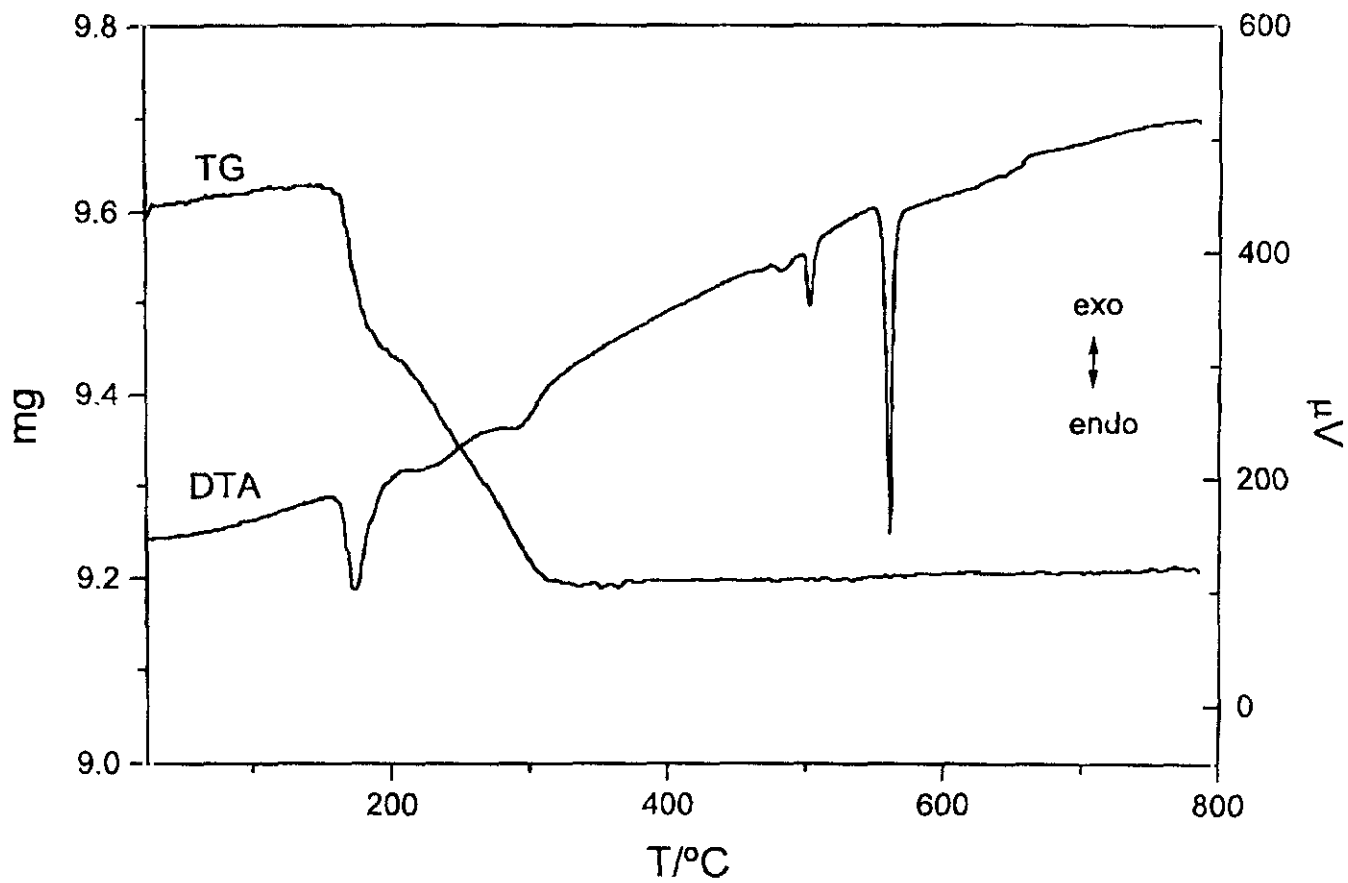


Fig. 2.17. Curvas TG y ATD del compuesto $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**3. SOBRESATURACIÓN Y CONDUCTA DE
NUCLEACIÓN EN SISTEMAS DE
CRISTALIZACIÓN POR ELIMINACIÓN
QUÍMICA ISOTÉRMICA DE SOLVENTE
("DROWNING OUT")**

3.1. *Introducción*

La cristalización por evaporación a partir de soluciones acuosas es, junto con el enfriamiento, uno de los métodos de obtención de cristales más ampliamente empleado en la industria. Sin embargo, existen técnicas de cristalización alternativas que resultan especialmente adecuadas para la manufactura de ciertos productos farmacéuticos, moléculas biológicas, o tintes. Entre estas técnicas cabe destacar el método de cristalización por "drowning-out", en el cual la generación de sobresaturación se lleva a cabo añadiendo sustancias que reduzcan la solubilidad del soluto en el solvente de partida. Estas sustancias pueden ser sólidos, líquidos o gases y se denominan precipitantes, agentes "salting-out" o agentes "drowning-out". En el caso frecuente de que el precipitante sea un líquido se utilizan los términos solvente secundario, cosolvente o antisolvente.

Cuando se parte de soluciones acuosas de sólidos iónicos altamente solubles, la precipitación por "drowning-out" se puede inducir por adición de solventes orgánicos miscibles en agua, tales como alcoholes monovalentes (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), acetona (CH_3COCH_3) u otros hidrocarburos. La adición de estos compuestos modifica la estructura, propiedades y comportamiento de las soluciones electrolíticas, lo cual afecta, fundamentalmente, a la movilidad y solvatación de los iones (Davey, 1986). Desde el punto de vista de la cinética de la precipitación, uno de los efectos más importantes que se derivan de la mezcla de solventes es la variación de la constante dieléctrica de la solución, ϵ . Según la teoría de Bjerrum (1926), la disminución de la ϵ de una solución favorece la asociación iónica y la formación de especies iónicas insolubles. Esto se debe a que las interacciones electrostáticas coulombianas entre iones de cargas opuestas crecen en intensidad a medida que disminuye la constante dieléctrica del solvente, existiendo para cada valor de ϵ una distancia crítica, d_c , para la cual la energía de interacción electrostática (trabajo

necesario para alejar dos cargas opuestas desde la distancia d_c al infinito) es igual a la energía cinética media de separación. Por debajo de la distancia d_c los iones no pueden separarse por agitación térmica y forman pares iónicos. Se considera que para solventes con valores de ϵ inferiores a 40 la formación de pares iónicos es de gran importancia. El agua pura tiene un valor de ϵ de 80, mientras que la ϵ del metanol (antisolvente utilizado en este trabajo) es de 32,6. La adición continua de metanol en la cristalización por "drowning-out" implica el descenso progresivo de las constantes dieléctricas de las soluciones y, por tanto, el incremento de las fuerzas de cohesión entre los iones hasta que se produce la precipitación.

El empleo del método de cristalización por "drowning-out" ha proporcionado óptimos resultados a la hora de aislar sustancias orgánicas e inorgánicas a partir de soluciones, así como en la separación de solutos específicos incluidos en soluciones multicomponentes. Sin embargo, la separación líquido-sólido y el secado de los precipitados resulta a menudo problemático (Jones y Mydlarz, 1989; Jones *et al.*, 1987; Mydlarz y Jones, 1989). De ello son en buena parte responsables las particularidades de las cinéticas de nucleación y crecimiento en la precipitación por este método, las cuales condicionan parámetros tales como la densidad de nucleación, la distribución del tamaño de los cristales, la morfología de éstos, etc. Así, aunque la anchura de la zona metaestable, los mecanismos de nucleación y los primeros estadios del crecimiento cristalino presenten características análogas a las de la cristalización por enfriamiento o por evaporación, la cristalización por "drowning-out" plantea aún numerosos problemas. No cabe duda de que el estudio detallado de los procesos que tienen lugar durante este tipo de precipitación, tanto a nivel microscópico como macroscópico, junto con el análisis cuidadoso de la influencia que ejercen las condiciones experimentales, permitirá en el futuro un mayor control de esta técnica con vistas a la obtención de cristales con cualidades individuales y poblacionales adecuadas.

A lo largo de este capítulo se va estudiar la cinética de nucleación por "drowning-out" de los sulfatos monocatiónicos y bicatiónicos con litio que cristalizan en los sistemas ternarios M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O ($M = Na, NH_4, Rb$). La obtención de parámetros tales como el tiempo de espera (tiempo transcurrido desde que comienza la adición de antisolvente hasta que se observa la nucleación), o la anchura de la zona metaestable, permitirá caracterizar el comportamiento de precipitación de estos compuestos.

Como primer paso en el estudio de la cinética de nucleación se derivarán teóricamente las expresiones que permitirán evaluar la sobresaturación en función del tiempo y la velocidad de sobresaturación (velocidad a la que el sistema se aleja del equilibrio). Este desarrollo teórico se llevará a cabo en los apartados 3.2 y 3.3.

En el apartado 3.4.1 se describirá el procedimiento seguido para la realización de los experimentos de nucleación. Los resultados obtenidos y su discusión ocuparán el apartado 3.4.2, en donde se analizarán las relaciones semiempíricas entre las velocidades de sobresaturación y la sobresaturación máxima alcanzada, o sobresaturación umbral.

3.2. Evaluación de la sobresaturación en la cristalización por "drowning-out".

En el apartado 2.6 se ha visto cómo la dependencia de la solubilidad de una sal inorgánica con respecto a la composición del solvente y a temperatura constante viene dada por:

$$S_0 = Am^3 + Bm^2 + Cm + D \quad (3.1)$$

donde S_0 es el tanto por ciento en peso de soluto con respecto a la solución y m es el tanto por ciento en peso del antisolvente (en nuestro caso será siempre CH_3OH).

De acuerdo con Mullin *et al.* (1989) la sobresaturación absoluta en un "sistema drowning out" en el que intervienen una solución acuosa y un antisolvente orgánico viene dada por :

$$\Delta S = S - S_0 \quad (3.2)$$

donde S es la concentración de soluto en el solvente mixto y S_0 la solubilidad. Substituyendo la ec (3.1) en la ec (3.2) se obtiene la siguiente expresión :

$$\Delta S = S - (Am^3 + Bm^2 + Cm + D) \quad (3.3)$$

Cuando se considera un sistema de cristalización en el que el antisolvente se añade a velocidad constante, m es dependiente del tiempo y viene dado por:

$$m = \frac{100(c + Rt)}{b + c + Rt} \quad (3.4)$$

donde b y c son el peso inicial del solvente y el antisolvente respectivamente, R es la velocidad de adición del antisolvente y t el tiempo. De forma similar, la dependencia de la concentración de soluto con respecto al tiempo puede expresarse como:

$$S = \frac{100a}{a + b + c + Rt} \quad (3.5)$$

donde a es el peso inicial de soluto. Substituyendo la ec (3.4) y la ec (3.5) en la ec (3.3) se obtiene la expresión de la evolución de la sobresaturación generada por "drowning out" durante la adición de antisolvente:

$$\Delta S(t) = \frac{100a}{a+b+c+Rt} - \left[A \left(\frac{100(c+Rt)}{b+c+Rt} \right)^3 + B \left(\frac{100(c+Rt)}{b+c+Rt} \right)^2 + C \left(\frac{100(c+Rt)}{b+c+Rt} \right) + D \right] \quad (3.6)$$

En la figura 3.1 se muestra una típica curva de solubilidad de una sal inorgánica en un solvente mixto H_2O-CH_3OH . También se puede observar la sobresaturación alcanzada como resultado de una hipotética adición de metanol.

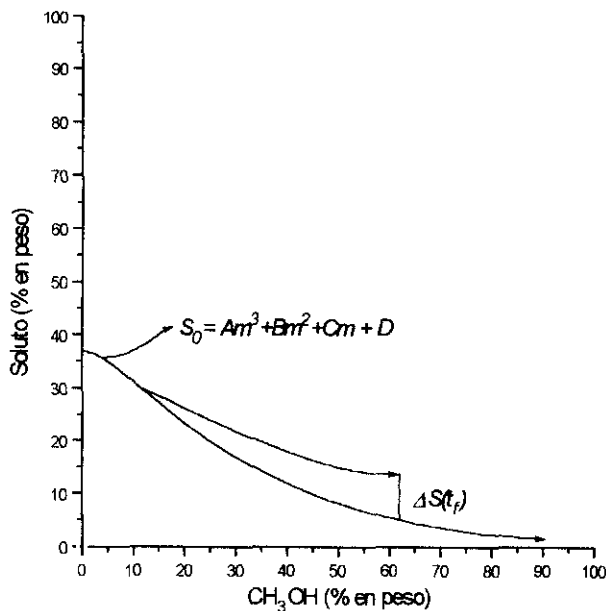


Fig. 3.1. Curva de solubilidad de una sal inorgánica en un solvente H_2O-CH_3OH y la evaluación de la sobresaturación.

3.3. Velocidad de sobresaturación en la cristalización por "drowning out"

Aunque el concepto de límite de metaestabilidad se ha empleado frecuentemente en la literatura, especialmente en el campo de la cristalización industrial, no ha sido definido formalmente de una manera unívoca. Ello se debe a que, por una parte, el comienzo de la cristalización espontánea es dependiente del tiempo, y por otra a que el tiempo transcurrido antes de que suceda la nucleación depende de numerosos factores. Esto último hace que el valor de la sobresaturación máxima alcanzada antes de la precipitación dependa no sólo de la naturaleza del soluto y del solvente sino también de la temperatura, agitación, choques mecánicos, velocidad de sobresaturación, historia térmica, volumen total de la solución, etc... (Nývlt *et al.*, 1985). Todo ello convierte al concepto de límite de metaestabilidad en un concepto muy controlado por las condiciones de contorno y difícilmente comparable para condiciones operacionales distintas.

Cuando la sobresaturación es dependiente del tiempo la velocidad de generación de sobresaturación determina el valor máximo que puede alcanzar dicha sobresaturación. Así, por ejemplo, si la sobresaturación es creada por enfriamiento de una solución saturada, la anchura de la zona metaestable depende de la velocidad de enfriamiento. Nývlt propone una relación semiempírica para dicha dependencia.

$$(dC_s/dT)b = K_n (\Delta c_{max})^m \quad (3.7)$$

y tomando logaritmos

$$\ln b = \ln K_n - \ln(dC_s/dT) + m \ln \Delta c_{max} \quad (3.8)$$

donde ΔC_{max} es la sobresaturación absoluta, dC_s/dT representa la dependencia de la concentración de equilibrio con respecto a la temperatura y b la velocidad de enfriamiento. El producto $(dC_s/dT)b$ expresa por tanto la velocidad con que el sistema se aleja del equilibrio, es decir, la velocidad de sobresaturación. Obviamente, una velocidad de enfriamiento constante no implica necesariamente una velocidad de sobresaturación constante. Por último, K_n y m son coeficientes empíricos que Nývlt (1968) relaciona con parámetros de la nucleación, tales como el tamaño del núcleo crítico. Sin embargo, la relación de estos coeficientes con parámetros clásicos de la nucleación se ha puesto en cuestión, entre otras razones porque la ec (3.7) no distingue entre nucleación homogénea y heterogénea (Sangwal, 1989). A pesar de ello, la validez empírica está ampliamente demostrada, así como la dependencia de los parámetros K_n y m respecto a la naturaleza específica de cada sistema. La expresión de Nývlt puede generalizarse para aplicarla a sistemas de sobresaturación cambiante, independientemente de la manera en que se genera dicha sobresaturación y de la expresión concreta que se use para evaluarla (Prieto *et al.*, 1994). Esto conduce a la expresión:

$$\ln R_\beta = \ln K_n + m \ln \beta_{max} \quad (3.9)$$

donde $R_\beta = d\beta/dt$ es la velocidad de sobresaturación y β_{max} el nivel de sobresaturación en el momento de la nucleación. La ec.(3.9) puede aplicarse entonces a la cristalización por "drowning out", teniendo en cuenta que una adición continua de antisolvente no implica una velocidad de sobresaturación constante. Así, la expresión de la velocidad de sobresaturación en la cristalización por "drowning out" con velocidad constante de adición de antisolvente se obtiene derivando la ec.(3.6) con respecto al tiempo y agrupando términos:

$$V_{\Delta S} = \frac{d}{dt} \Delta S(t) = \frac{100aR}{(a+b+c+Rt)^2} - \frac{100bR}{(b+c+Rt)^2} \left[3A \left(\frac{100(c+RT)}{b+c+Rt} \right)^2 + 2B \left(\frac{100(c+RT)}{b+c+Rt} \right) + C \right] \quad (3.10)$$

Por analogía con las ecuaciones (3.7) y (3.8) se puede anticipar una dependencia lineal entre $\ln \Delta S_{max}$ y $\ln V_{\Delta S}$. Dicha dependencia significaría que la máxima sobresaturación que se puede alcanzar depende de la velocidad de adición de antisolvente.

3.4. Experimentos de nucleación

3.4.1. Procedimiento experimental

Los experimentos de nucleación se llevaron a cabo en un reactor termostatado como el que se muestra en la figura 3.2. En cada experiencia se colocaron 100 cm³ (25 cm³ en el caso de los compuestos pertenecientes al sistema Rb₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O) de una solución saturada de cada uno de los sulfatos binarios de litio o de los sulfatos monocatiónicos en el vaso de 250 cm³ del reactor. El agente "drowning-out" empleado fue en todos los casos metanol y la sobresaturación se consiguió añadiendo este compuesto a velocidad constante. Durante las experiencias las soluciones se mantuvieron igualmente agitadas a 1600 rpm y a una temperatura constante de 50 °C ± 0,2 .

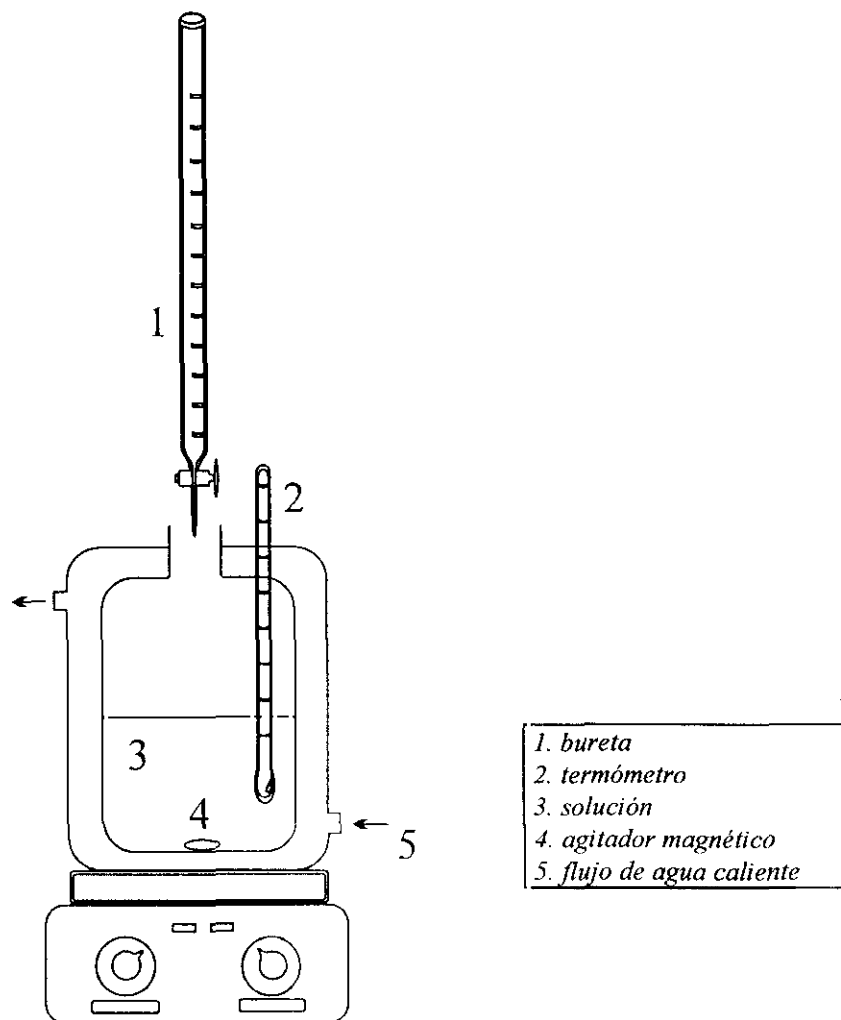


Fig.3.2. Reactor termostataado para realizar los experimentos de nucleación.

La conducta de nucleación se caracterizó mediante el control de dos variables: el tiempo de espera, t_e (tiempo que transcurre desde que comienza la experiencia hasta que se observa la nucleación) y la cantidad de metanol añadida en ese tiempo. La nucleación se detecta al observar una intensa turbidez generalizada el reactor.

3.4.2. Resultados y discusión

A partir de las medidas del tiempo de espera y del volumen de metanol añadido, y mediante las ecuaciones ec (3.6) y ec (3.10), se calculó la sobresaturación máxima y la velocidad de sobresaturación para cada una de las experiencias realizadas. En las tablas 3.1, 3.2 y 3.2 se presentan los valores de t_e , ΔS_{max} y $V_{\Delta S}$ para las fases pertenecientes a los tres sistemas ternarios M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O ($M = Na, NH_4, Rb$). Asimismo, en estas tablas se muestran los valores de $Ln\Delta S_{max}$ y $LnV_{\Delta S}$.

Tabla 3.1. Metaestabilidad en el sistema Na_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O .

| | t_e (s) | ΔS_{max} | $V_{\Delta S}(s^{-1})$ | $Ln\Delta S_{max}$ | $LnV_{\Delta S}$ |
|--|-----------|------------------|------------------------|--------------------|------------------|
| Na₂SO₄ | 0,63 | 4,179 | 6,606 | 1,430 | 1,888 |
| | 0,75 | 6,786 | 7,054 | 1,915 | 1,954 |
| | 0,70 | 6,786 | 7,558 | 1,915 | 2,023 |
| | 0,89 | 8,477 | 6,486 | 2,137 | 1,870 |
| | 1,17 | 8,995 | 5,021 | 2,197 | 1,614 |
| | 2,43 | 3,086 | 1,468 | 1,127 | 0,384 |
| | 1,24 | 1,521 | 2,101 | 0,419 | 0,742 |
| | 3,00 | 3,822 | 1,325 | 1,341 | 0,281 |
| | 2,68 | 3,458 | 1,409 | 1,240 | 0,343 |
| | 2,65 | 3,086 | 1,346 | 1,127 | 0,297 |
| | 1,63 | 5,207 | 2,858 | 1,650 | 1,050 |
| | 1,59 | 5,207 | 2,930 | 1,650 | 1,075 |
| | 1,69 | 5,207 | 2,756 | 1,650 | 1,014 |
| β-LiNaSO₄ | 2,56 | 2,771 | 2,219 | 1,019 | 0,797 |
| | 2,88 | 2,963 | 2,027 | 1,086 | 0,706 |
| | 2,77 | 2,771 | 2,050 | 1,019 | 0,718 |
| | 2,81 | 2,771 | 2,021 | 1,019 | 0,704 |
| | 1,66 | 3,532 | 3,790 | 1,262 | 1,332 |
| | 2,00 | 3,907 | 3,287 | 1,363 | 1,190 |
| | 2,25 | 3,907 | 2,922 | 1,363 | 1,072 |
| | 2,38 | 3,907 | 2,763 | 1,363 | 1,016 |
| | 2,35 | 3,097 | 2,798 | 1,363 | 1,029 |
| Li₂SO₄·H₂O | 1,59 | 0,693 | 2,879 | -0,367 | 1,057 |
| | 1,47 | 0,693 | 3,114 | -0,367 | 1,136 |
| | 1,84 | 0,800 | 2,548 | -0,223 | 0,935 |
| | 1,80 | 0,587 | 2,480 | -0,532 | 0,908 |
| | 4,67 | 5,375 | 0,906 | -0,981 | -0,098 |
| | 4,64 | 0,375 | 0,912 | -0,981 | -0,092 |
| | 4,63 | 0,375 | 0,914 | -0,981 | -0,090 |
| | 5,07 | 0,587 | 0,880 | -0,532 | -0,127 |
| | 2,81 | 0,693 | 1,629 | -0,367 | 0,488 |
| | 2,89 | 0,800 | 1,622 | -0,223 | 0,484 |
| | 2,77 | 0,907 | 1,732 | -0,098 | 0,549 |
| | 2,74 | 0,800 | 1,711 | -0,223 | 0,537 |
| | 2,50 | 0,269 | 1,645 | -1,312 | 0,498 |

Tabla 3.2. Metaestabilidad en el sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

| | $t_e(s)$ | ΔS_{max} | $V_{AS}(s^{-1})$ | $\text{Ln}\Delta S_{max}$ | $\text{Ln}V_{AS}$ |
|--|---|------------------|------------------|---------------------------|-------------------|
| $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ | 2,80 | 1,324 | 1,787 | 0,280 | 0,580 |
| | 2,67 | 0,966 | 1,746 | -0,035 | 0,557 |
| | 3,31 | 2,035 | 1,707 | 0,710 | 0,535 |
| | 2,70 | 0,966 | 1,726 | -0,035 | 0,546 |
| | 3,05 | 2,035 | 1,853 | 0,710 | 0,617 |
| | 1,06 | 0,427 | 3,897 | -0,850 | 1,360 |
| | 1,34 | 1,324 | 3,733 | 0,280 | 1,317 |
| | 1,91 | 3,081 | 3,418 | 1,125 | 1,229 |
| | 1,74 | 2,035 | 3,248 | 0,710 | 1,178 |
| | 1,43 | 0,786 | 3,137 | -0,240 | 1,143 |
| | 1,54 | 0,786 | 2,913 | -0,240 | 1,069 |
| | 1,89 | 1,324 | 2,647 | 0,280 | 0,973 |
| | $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 1,59 | 0,693 | 2,879 | -0,367 |
| 1,47 | | 0,693 | 3,114 | -0,367 | 1,136 |
| 1,84 | | 0,800 | 2,548 | -0,223 | 0,935 |
| 1,80 | | 0,587 | 2,480 | -0,532 | 0,908 |
| 4,67 | | 5,375 | 0,906 | -0,981 | -0,098 |
| 4,64 | | 0,375 | 0,912 | -0,981 | -0,092 |
| 4,63 | | 0,375 | 0,914 | -0,981 | -0,090 |
| 5,07 | | 0,587 | 0,880 | -0,532 | -0,127 |
| 2,81 | | 0,693 | 1,629 | -0,367 | 0,488 |
| 2,89 | | 0,800 | 1,622 | -0,223 | 0,484 |
| 2,77 | | 0,907 | 1,732 | -0,098 | 0,549 |
| 2,74 | | 0,800 | 1,711 | -0,223 | 0,537 |
| 2,50 | | 0,269 | 1,645 | -1,312 | 0,498 |

Tabla 3.3. Metaestabilidad en el sistema $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

| | t_e (s) | ΔS_{max} | $V_{AS}(s^{-1})$ | $Ln\Delta S_{max}$ | LnV_{AS} |
|--|-----------|------------------|------------------|--------------------|------------|
| Rb₂SO₄ | 1,14 | 4,776 | 6,291 | 1,564 | 1,839 |
| | 0,79 | 2,117 | 6,718 | 0,750 | 1,905 |
| | 0,89 | 11,618 | 11,369 | 2,453 | 2,431 |
| | 0,87 | 9,421 | 10,936 | 2,243 | 2,392 |
| | 0,74 | 12,590 | 13,859 | 2,533 | 2,629 |
| | 0,84 | 11,618 | 12,045 | 2,453 | 2,489 |
| β''-LiRbSO₄ | 1,09 | 2,440 | 4,778 | 0,892 | 1,564 |
| | 0,91 | 0,517 | 4,136 | -0,660 | 1,420 |
| | 1,04 | 6,933 | 7,394 | 1,936 | 2,001 |
| | 1,14 | 8,715 | 7,234 | 2,165 | 1,979 |
| | 0,88 | 7,858 | 9,107 | 2,061 | 2,209 |
| | 0,84 | 7,858 | 9,541 | 2,061 | 2,256 |
| Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O | 1,80 | 0,959 | 1,995 | -0,041 | 0,665 |
| | 1,08 | 4,963 | 5,394 | 1,602 | 1,685 |
| | 1,09 | 6,917 | 5,856 | 1,934 | 1,767 |
| | 0,88 | 5,664 | 6,907 | 1,734 | 1,932 |
| | 1,01 | 6,917 | 6,319 | 1,934 | 1,844 |
| Li₂SO₄·H₂O | 1,59 | 0,693 | 2,879 | -0,367 | 1,057 |
| | 1,47 | 0,693 | 3,114 | -0,367 | 1,136 |
| | 1,84 | 0,800 | 2,548 | -0,223 | 0,935 |
| | 1,80 | 0,587 | 2,480 | -0,532 | 0,908 |
| | 4,67 | 5,375 | 0,906 | -0,981 | -0,098 |
| | 4,64 | 0,375 | 0,912 | -0,981 | -0,092 |
| | 4,63 | 0,375 | 0,914 | -0,981 | -0,090 |
| | 5,07 | 0,587 | 0,880 | -0,532 | -0,127 |
| | 2,81 | 0,693 | 1,629 | -0,367 | 0,488 |
| | 2,89 | 0,800 | 1,622 | -0,223 | 0,484 |
| | 2,77 | 0,907 | 1,732 | -0,098 | 0,549 |
| | 2,74 | 0,800 | 1,711 | -0,223 | 0,537 |
| | 2,50 | 0,269 | 1,645 | -1,312 | 0,498 |

En las figuras 3.3, 3.4 y 3.5 se han proyectado las variables $Ln\Delta S_{max}$ y LnV_{AS} para cada uno de los compuestos pertenecientes a los tres sistemas ternarios $M_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Como puede observarse, en todos los casos es evidente una relación lineal de tipo $LnV_{AS} = Ln K_n + m Ln\Delta S_{max}$. Se puede afirmar por tanto que la anchura de la zona metaestable en la cristalización por "drowning out" depende de la velocidad con que se genera la sobresaturación. Esta dependencia es similar a la que se observa en la cristalización por enfriamiento (Nývlt, 1968) o por reacción química (Prieto et al., 1994). Sin embargo, el valor de los parámetros de ajuste $Ln K_n$ y m está condicionado por el método de cristalización empleado, las condiciones operacionales

concretas y el tipo de substancia. Cuando las condiciones experimentales son análogas, los niveles de sobresaturación alcanzados en el momento de la nucleación y su dependencia con respecto a la velocidad de sobresaturación están fuertemente controlados por la solubilidad de la substancia que cristaliza. Este hecho queda claro cuando se analiza en detalle el significado del factor preexponencial, Γ , en la ecuación clásica de la velocidad de nucleación:

$$J = \Gamma \exp(-\delta\sigma^3\Omega/k^3T^3(\ln S)^2) \quad (3.11)$$

donde δ es un factor de forma, σ la tensión interfacial núcleo-solución, S la sobresaturación y Ω el volumen de una unidad de crecimiento en el núcleo. El término preexponencial, Γ se relaciona con el crecimiento de un núcleo crítico para convertirse en supercrítico, y su expresión completa es:

$$\Gamma = v_0 N_0 A^* \exp(\Delta G^*/kT) \quad (3.12)$$

donde v_0 es un factor de frecuencia, A^* es la superficie del núcleo crítico y ΔG^* es la energía de activación para que se produzca la difusión desde el volumen de la solución hasta los núcleos embrionarios. Por último, N_0 es el número de unidades de crecimiento por unidad de volumen de solución. Lógicamente, cuanto mayor es la solubilidad de una substancia mayor es el valor de N_0 y por tanto mayor es la velocidad de nucleación. Este hecho es de gran importancia en la cristalización de substancias debilmente solubles, en las que las partículas de soluto se encuentran muy alejadas unas de otras en el seno de la solución. De forma contraria, cuando se trata de compuestos de solubilidad elevada los niveles de sobresaturación alcanzados en el momento de la nucleación son relativamente bajos. Ello se debe a que las unidades de crecimiento están bastante próximas y la probabilidad de nucleación es en todo momento muy alta.

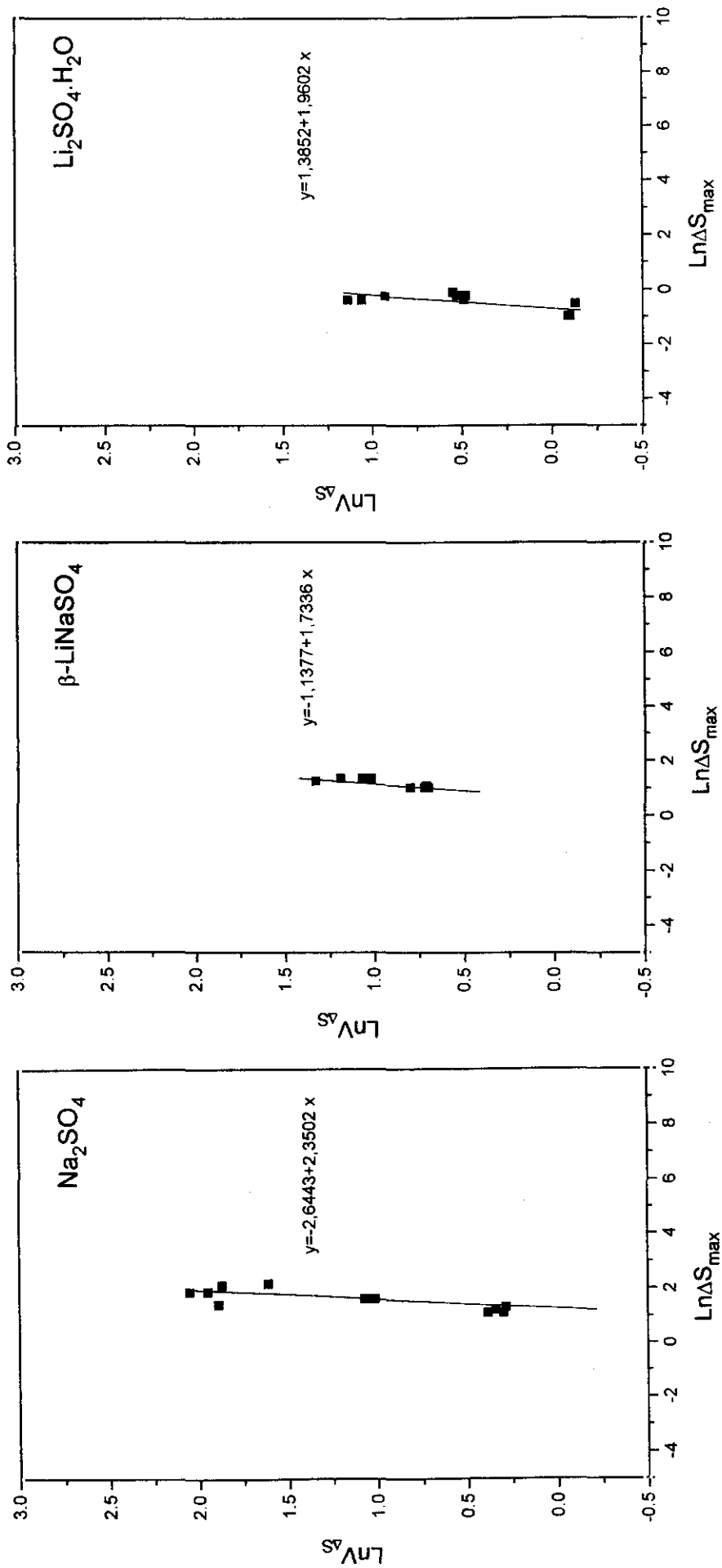


Fig.3.3. Metaestabilidad en el sistema Na₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O.

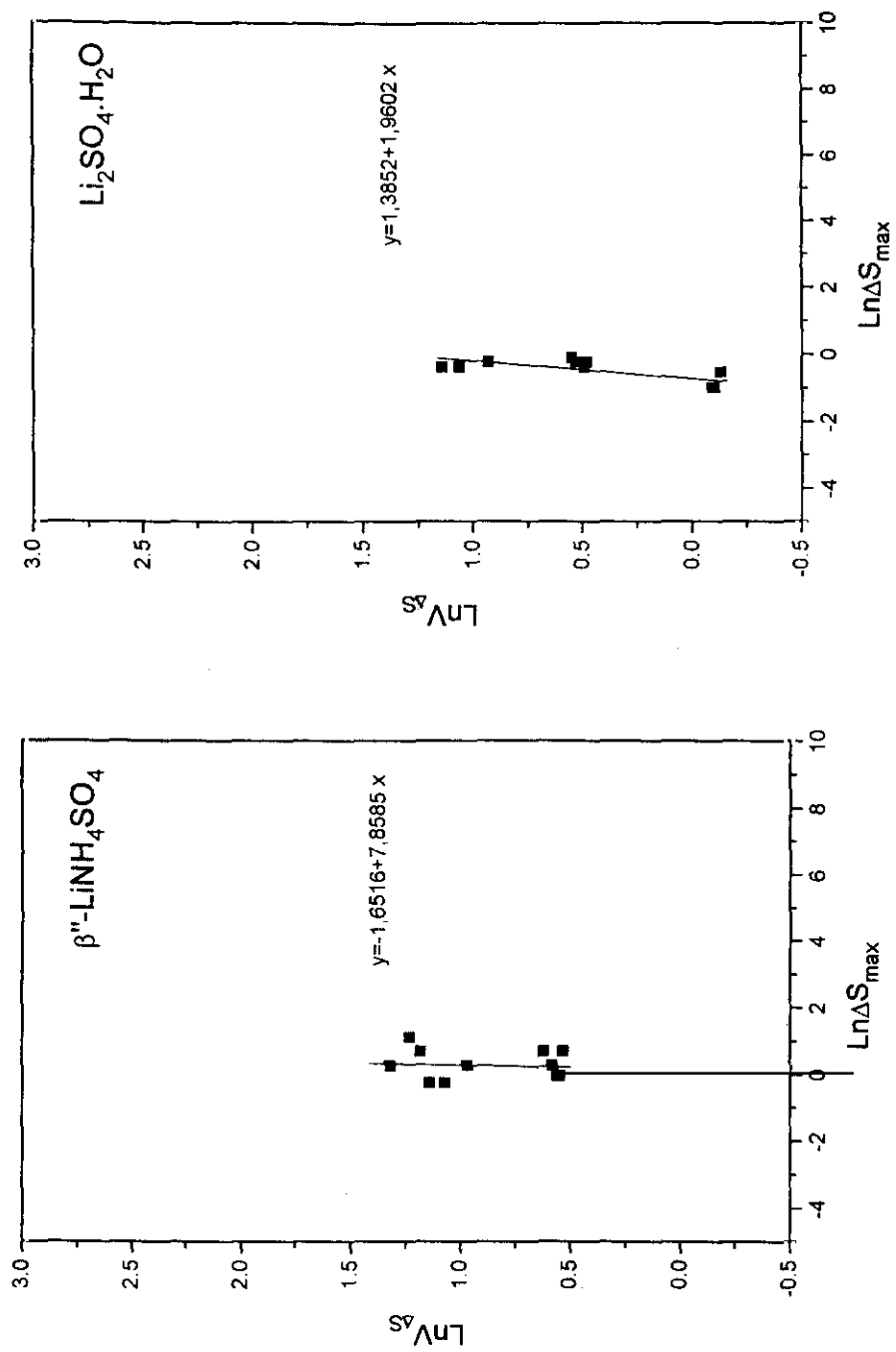


Fig.3.4. Metaestabilidad en el sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

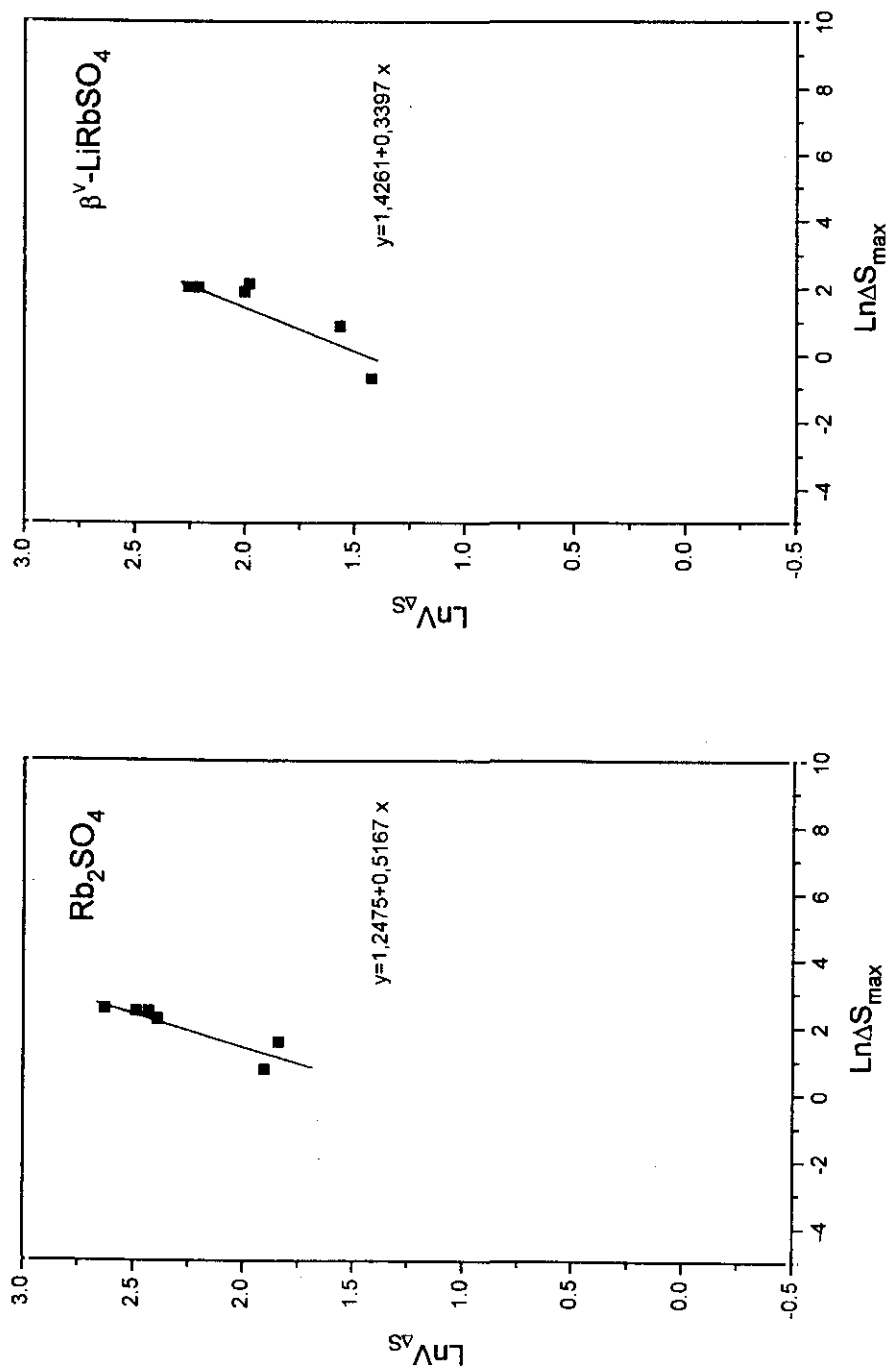


Fig.3.5. Metaestabilidad en el sistema $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

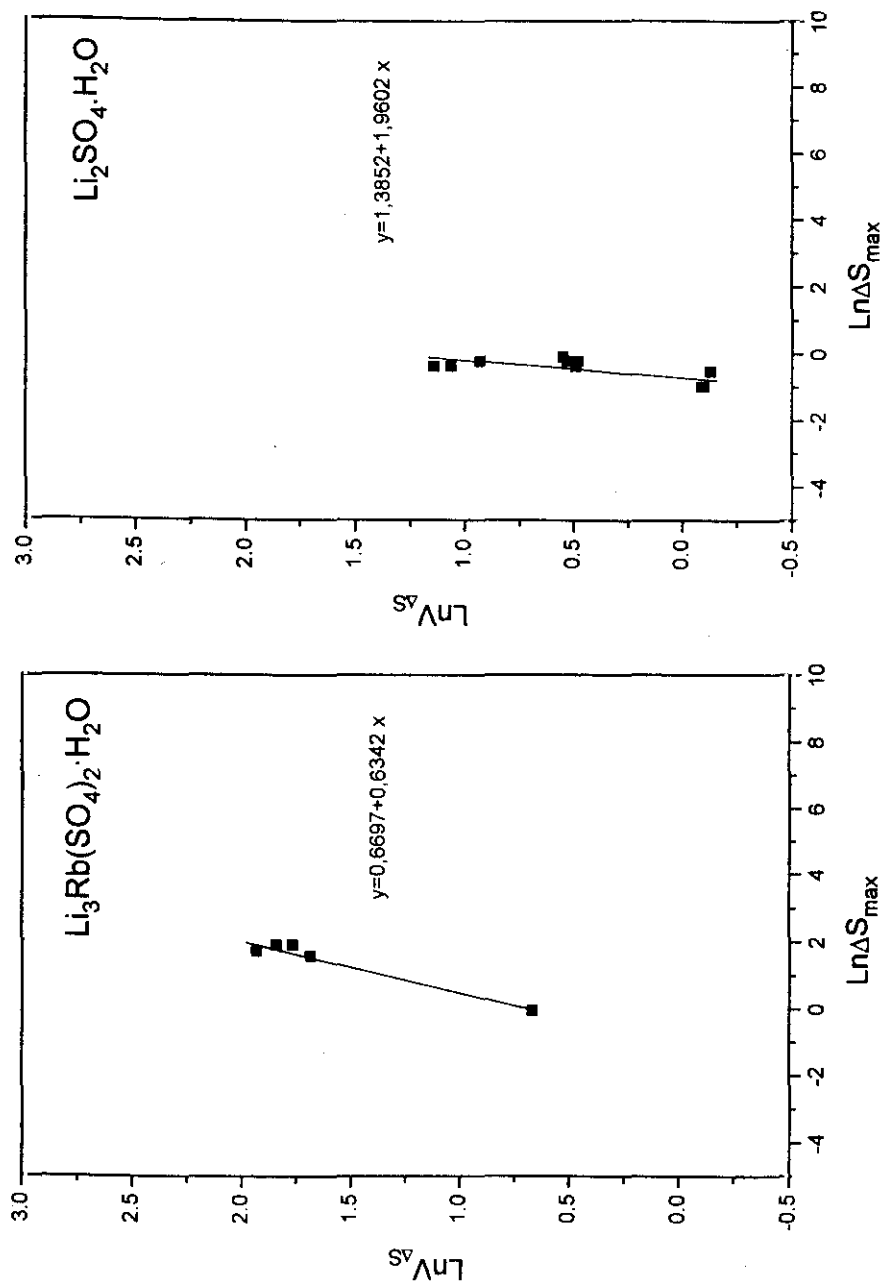


Fig.3.5. Metaestabilidad en el sistema $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Los experimentos de precipitación por "drowning out" presentados en este capítulo ponen de manifiesto una conducta de nucleación similar para todos los sulfatos estudiados. En todos los casos se observan valores análogos de sobresaturación en el momento de la nucleación, así como una relación lineal entre $\ln \Delta S_{max}$ y $\ln V_{\Delta S}$. Por otra parte, y aunque la relación lineal de tipo $\ln V_{\Delta S} = \ln K_n + m \ln \Delta S_{max}$ es siempre clara, el grado de alejamiento del equilibrio registrado en el momento de la nucleación es poco sensible a las variaciones en la velocidad de sobresaturación. Este hecho es característico de aquellas sustancias altamente solubles, y se relaciona con la existencia de una elevada velocidad de nucleación para cualquier grado de sobresaturación (ver ec. 3.12)

Las experiencias de nucleación descritas en este apartado tenían por objeto encontrar diferencias entre los niveles de metaestabilidad de las fases que cristalizan dentro de los sistemas $M_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$ ($M = Na, NH_4, Rb$). Dichas diferencias permitirían justificar las inversiones en las secuencias de cristalización y los fenómenos de transformación descritos en el capítulo 5. Sin embargo, como ha podido verse, bajo las condiciones operacionales empleadas no es posible detectar variaciones significativas en el comportamiento de nucleación de estos compuestos. A pesar de ello, cabe esperar que en las experiencias de cristalización llevadas a cabo en el interior de un gel TMS los fenómenos de transporte controlen cinéticamente los procesos de nucleación. Así, la utilización combinada de un medio de cristalización de movilidad restringida y de soluciones de partida con altos contenidos en CH_3OH tendrá un claro efecto sobre el factor preexponencial de la ec (3.12). De este modo, las diferencias en el transporte de unidades de crecimiento a los núcleos críticos de los distintos sulfatos cristalizados se verán amplificadas. Un análisis detallado de este problema se expondrá en el apartado 5.3.4.

**4. CRISTALIZACIÓN A PARTIR DE
SOLUCIONES EQUIMOLARES: MORFOLOGÍAS
DE CRECIMIENTO DE LOS CRISTALES DE
 β -LiNaSO₄, β'' -LiNH₄SO₄ y β^v -LiRbSO₄.**

4.1. Introducción

En este capítulo se va a realizar un estudio morfológico de los cristales de β -LiNaSO₄, β "-LiNH₄SO₄ y β -LiRbSO₄, crecidos en un medio gel por "drowning out". En él se describirán los hábitos más frecuentes que muestran estos tres compuestos, así como su evolución morfológica y el desarrollo de asociaciones cristalinas, tales como maclas de contacto, polisintéticas, etc. Con el objeto de evaluar la influencia que sobre el hábito cristalino tienen factores externos tales como la sobresaturación, presencia de impurezas, etc, es conveniente emplear morfologías teóricas de referencia basadas en consideraciones puramente estructurales. En este trabajo se utilizarán como morfologías teóricas las morfologías generadas por el método de Donnay-Harker (1937). Para el compuesto β -LiNaSO₄ se ha considerado, además, la morfología teórica de crecimiento de Hartman-Perdok (1955).

Según la conocida ley enunciada por Donnay y Harker en 1937 la importancia morfológica de una cara cristalina es inversamente proporcional a su área reticular (siendo el área reticular el área que corresponde a cada nudo de la red en dicha cara), siempre y cuando la red no sea centrada y la simetría del grupo espacial no contenga ejes helicoidales ni planos de deslizamiento. El efecto del centrado de la red, de los ejes helicoidales y de los planos de deslizamiento es corregido mediante el empleo de ejes múltiples, siguiendo las mismas reglas de extinciones sistemáticas que se emplean en difracción de rayos X. A partir de la ley de Donnay-Harker es posible construir una morfología teórica utilizando la denominada proyección tridimensional de Wulff., en la cual se toma la distancia de cada forma $\{hkl\}$ al centro del cristal proporcional a su área reticular.

Como una alternativa al método de Donnay-Harker se encuentra la teoría de las PBCs ("Periodic Bond Chains") de Hartman y Perdok (1955, 1988). El principio en que se basa esta teoría es la existencia de cadenas periódicas de enlaces fuertes en el interior de cada estructura cristalina. Una vez identificadas las PBCs, las caras del cristal pueden clasificarse como F ("flat"), S ("stepped") ó K ("kinked"). Las caras F son paralelas a dos o más PBCs, mientras que las caras S y K son paralelas a una o a ninguna PBC, respectivamente. La velocidad de crecimiento de una cara F será relativamente baja en comparación con una cara S o K debido a su menor proporción de posiciones de rincón en dónde se fijan las unidades crecimiento. De este modo, se puede afirmar que únicamente las caras de tipo F tendrán importancia en la morfología del cristal.

Hartman y Bennema (1980) demostraron que la velocidad de crecimiento de las caras F puede considerarse directamente proporcional a su energía de fijación ("attachment energy"), definida ésta como la energía liberada por mol cuando una capa d_{hkl} cristaliza sobre una cara (hkl) preexistente. El establecimiento de las capas d_{hkl} conduce, normalmente, a la obtención de varias configuraciones de superficie alternativas, las cuales pueden diferenciarse por los iones que se sitúan en el borde de la capa o por el desplazamiento de una con respecto a otra en un submúltiplo de d_{hkl} . Para esta última situación, y cuando las configuraciones se encuentran desplazadas un $1/2$ de d_{hkl} , Hartman y Heijnen (1983) propusieron un mecanismo de crecimiento alternativo. Así, si dos configuraciones d_{hkl1} y d_{hkl2} desplazadas una con respecto a otra $1/2$ de d_{hkl} son centrosimétricas éstas pueden dividirse en dos subcapas d_{2h2k2l} (α y β). Cuando las subcapas α y β conservan su carácter F el crecimiento puede producirse por medio de ellas.

De entre los métodos que existen para calcular las energías de fijación el modelo de las cargas puntuales electrostáticas se ha mostrado especialmente

adecuado para el caso de compuestos inorgánicos (Sun *et al.*, 1990; Woensdregt, 1992c; Bountz & Woensdregt, 1993). Este modelo se basa en la valoración del potencial inducido en un punto P por una fila infinita de cargas puntuales igualmente espaciadas. Para ello se emplea un algoritmo derivado de la fórmula de Madelung (Madelung, 1918; Hartman, 1956).

Una vez calculadas las energías de fijación es posible obtener las morfologías teóricas de crecimiento de forma similar a como se obtienen las morfologías de Donnay-Harker, es decir, dando la distancia central de cada cara proporcional a su correspondiente energía de fijación.

En el apartado 4.2. se indican los programas de ordenador utilizados para obtener las morfologías teóricas de Donnay-Harker y Hartman-Perdok. Asimismo, en este apartado se describe el procedimiento experimental seguido para la cristalización de los sulfatos dobles β -LiNaSO₄, $\beta^{\prime\prime}$ -LiNH₄SO₄ y β -LiRbSO₄. La comparación de las morfologías experimentales obtenidas con las teóricas se llevará a cabo en el apartado 4.3.

4.2. Metodología: Cálculos teóricos y procedimiento experimental de cristalización

El cálculo de las áreas reticulares se ha realizado mediante el programa MORPH (Dowty, 1976). Las energías de fijación para las caras del β -LiNaSO₄ se han calculado con el programa ENERGY (Woensdregt, 1992a,b). Tanto para la obtención de las morfologías teóricas de Donnay-Harker como para las de Hartman-Perdok se ha empleado el programa de dibujo de cristales SHAPE (Dowty, 1980)

La obtención de cristales de β -LiNaSO₄, β'' -LiNH₄SO₄ y β -LiRbSO₄ se ha llevado a cabo en el interior de un gel de TMS (Tetrametoxisilano) mediante la técnica de “drowning-out”. Todos los experimentos de crecimiento se efectuaron a 50 °C \pm 0,05 utilizando el método del gel activo en tubos de ensayo de 16 mm de diámetro y 180 mm de longitud (ver figura 4.1). El gel se preparó para cada experiencia mezclando un 10 % en volumen de TMS con un 90 % de solución acuosa subsaturada con la relación molar [M₂SO₄]/[Li₂SO₄] correspondiente al sulfato doble que iba a ser cristalizado ([Na₂SO₄]/[Li₂SO₄]= 1, [(NH₄)₂SO₄]/[Li₂SO₄]= 1 ó [Rb₂SO₄]/[Li₂SO₄]= 1). Las mezclas de TMS y solución se mantuvieron agitadas durante 20 minutos hasta su total homogeneización. Transcurrido ese tiempo los tubos de ensayo se rellenaron con un volumen de 12 cm³ de la mezcla. El proceso de gelificación se desarrolló a la temperatura de cristalización (50 °C) y, una vez finalizado, la parte superior de los tubos se rellenó con 20 cm³ de metanol.

La difusión de metanol a través de la columna de gel da lugar a una modificación en la composición de la solución intersticial del gel. El incremento de la concentración de metanol en dicha solución tiene como consecuencia una disminución de la solubilidad de los compuestos β -LiNaSO₄, β'' -LiNH₄SO₄ y β -LiRbSO₄ que conduce a la nucleación y crecimiento de los mismos.

La evolución morfológica de los cristales fue seguida por microscopía óptica a través de las paredes de los tubos de ensayo. Una vez finalizado el proceso de crecimiento, los cristales fueron extraídos del gel mediante manipulación mecánica y lavados con metanol. El estudio morfológico de los cristales se llevó a cabo mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y goniometría de reflexión.



Fig.4.1. Dispositivo experimental empleado para la obtención de cristales de β -LiNaSO₄, $\beta^{\prime\prime}$ -LiNH₄SO₄ y β^{\prime} -LiRbSO₄.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Morfologías teóricas y experimental del β -LiNaSO₄

Morfología teórica según Donnay-Harker

El β -LiNaSO₄ cristaliza en el sistema trigonal. La estructura corresponde al grupo espacial P31c y presenta 6 moléculas por fórmula unidad, con parámetros de red $a_0 = 7,6270 \text{ \AA}$ y $c_0 = 9,8579 \text{ \AA}$ (Morosin & Smith, 1967). Las condiciones de extinción para este grupo espacial són: $hh2\bar{h}l: l = 2n$, $000l:l = 2n$. En la tabla 4.1 se

muestran las nueve caras más importantes del β -LiNaSO₄ según el método de Donnay-Harker. La morfología teórica generada a partir de esta tabla aparece en la figura 4.2.

Tabla 4.1. Orden de las formas cristalinas del β -LiNaSO₄ según Donnay-Harker (1955)

| Formas | Índices | Área reticular (Å^2) |
|----------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Prisma hexagonal | $10\bar{1}0$ | 75,186 |
| Pirámide hexagonal | $10\bar{1}1$ | 90,504 |
| Pedión | 0001 | 100,755 |
| Pirámide hexagonal | $10\bar{1}2$ | 125,716 |
| Prismas trigonales | $11\bar{2}0$ y $2\bar{1}\bar{1}0$ | 130,226 |
| Pirámides trigonales | $11\bar{2}1$ y $2\bar{1}\bar{1}1$ | 139,534 |
| Pirámide hexagonal | $20\bar{1}1$ | 158,587 |
| Pirámides trigonales | $11\bar{2}2$ y $2\bar{1}\bar{1}2$ | 164,652 |
| Pirámide hexagonal | $10\bar{1}3$ | 168,802 |

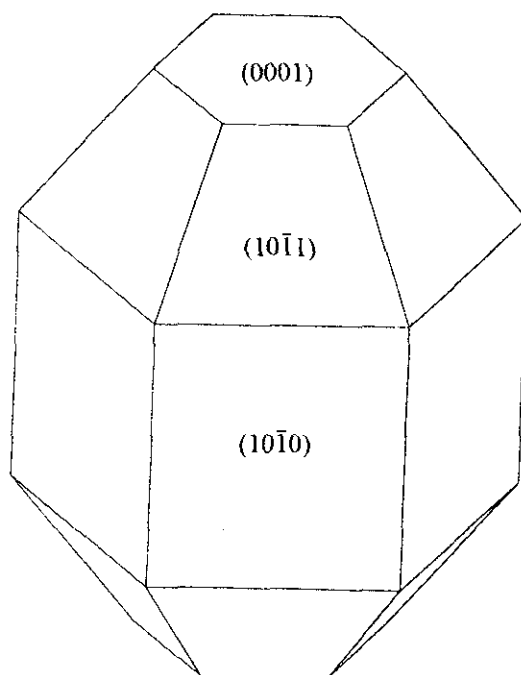


Fig. 4.2. Morfología del β -LiNaSO₄ según Donnay-Harker.

Como puede apreciarse en la figura 4.2. la morfología de Donnay Harker del β -LiNaSO₄ esta definida por las tres primeras formas que aparecen en la lista de la tabla 4.2. El resultado es un hábito poliédrico constituido por el prisma hexagonal $\{10\bar{1}0\}$ la pirámide hexagonal $\{10\bar{1}1\}$ y el pedión $\{0001\}$. Debido a que el método de Donnay-Harker tiene en cuenta únicamente las características geométricas de las redes, el hábito generado para el β -LiNaSO₄ es centrosimétrico a pesar de que este compuesto no posee centro de simetría.

Morfología teórica de crecimiento según Hartman-Perdok

La estructura del β -LiNaSO₄ puede considerarse constituida por grupos β -SO₄⁼ unidos a cationes Li⁺ y Na⁺. Los poliedros de coordinación con respecto a los oxígenos son tetraedros distorsionados para los cationes Li⁺ y octaedros irregulares para los Na⁺. Para realizar el análisis cualitativo de PBCs sólomente se han considerado como enlaces fuertes los enlaces Li-SO₄ y Na-SO₄. Para la mayoría de las capas del β -LiNaSO₄ c existe un gran número de posibles configuraciones que se debe, en parte, a la ausencia de centro de simetría de su estructura. Las PBCs primitivas con periodo de translación más corto son las que se disponen paralelas a $\langle 100 \rangle$, y consisten en cadenas de enlaces fuertes del tipo sulfato(I)-catión-sulfato(I'). El resto de las PBCs se construyen a partir de secuencias de enlaces fuertes más largas del tipo sulfato(I)-catión-sulfato(II)-catión-sulfato (I').

El análisis cualitativo completo de las PBCs del β -LiNaSO₄ se presenta en el apéndice que se incluye al final de este capítulo. Dicho análisis proporciona la siguiente lista de formas F, en orden decreciente de d_{hkl} : $\{10\bar{1}0\}$, $\{0002\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}2\}$, $\{20\bar{2}2\}$ y $\{4\bar{2}\bar{2}2\}$.

Una vez que las caras F del β -LiNaSO₄ han sido identificadas a través del análisis cualitativo de las PBCs, su importancia morfológica relativa se ha determinado mediante el valor de sus respectivas energías de fijación (Hartman, 1980a,b). El cálculo de las energías de fijación se realizó considerando dos distribuciones de cargas dentro del grupo sulfato: Li⁺Na⁺[S⁶⁺O²⁻] (modelo I) y Li⁺Na⁺[S⁴⁺O^{1,5-}] (modelo II). El empleo una menor carga efectiva para los oxígenos permite estimar la influencia de la covalencia sobre las velocidades de crecimiento relativas de las caras que definen la morfología del β -LiNaSO₄.

Debido a la existencia de diversas configuraciones de superficie posibles ha sido necesario calcular un cierto número de energías de fijación para cada capa d_{hkl} . Sin embargo, hay que tener en cuenta que cuanto mas complicada es la estructura de superficie de la capa, mayor es el valor absoluto de su energía de fijación y, por tanto, menor es la probabilidad de que esté representada en la forma de crecimiento. Por otra parte, en algunos casos es posible definir en la estructura del β -LiNaSO₄ capas con espesor $1/2d_{hkl}$ que conservan su carácter F. En la tabla 4.2 se presentan las energías de fijación empleadas para la construcción de las morfologías teóricas de crecimiento que se muestran en la figura 4.3.

Tabla 4.2. Energías de fijación para el β -LiNaSO₄

| E_f^{hkl} (kJ/mol) | $q_0 = -2,0 e $ $q_s = +6,0 e $ | $q_0 = -1,5 e $ $q_s = +4,0 e $ | | |
|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------|--------|
| $(10\bar{1}0)_f$ | -219,4 | -199,8 | | |
| $(2\bar{1}\bar{1}0)_{g^*}$ | -563,4 | -534,8 | | |
| $(11\bar{2}0)_d$ | -300,6 | -268,6 | | |
| $(11\bar{2}2)_a$ | -476,6 | -449,2 | | |
| $(2\bar{1}\bar{1}1)_b$ | -521,4 | -483,1 | | |
| $(2\bar{1}\bar{1}2)_a$ | -771,9 | -740,9 | | |
| $(10\bar{1}1)_b$ | -236,2 | -215,9 | | |
| $(10\bar{1}2)_b$ | -313,9 | -299,3 | | |
| $(20\bar{2}0)_{a^*}$ | α | -532,9 | α | -482,3 |
| | β | -532,9 | β | -482,3 |

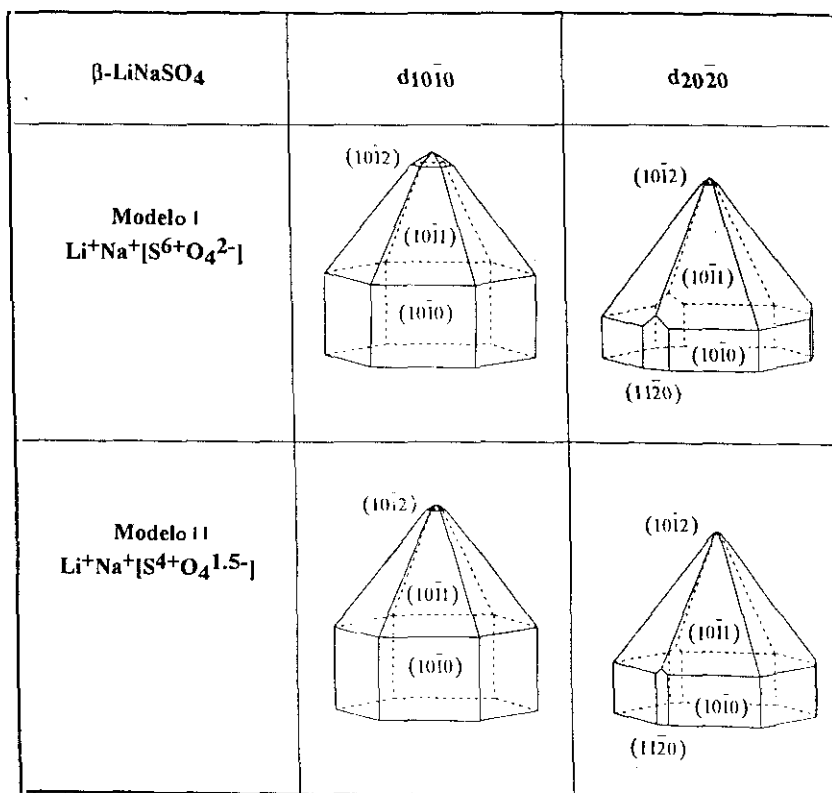


Fig 4.3. Formas teóricas de crecimiento para el β -LiNaSO₄.

Las morfologías teóricas de crecimiento mostradas en la figura 4.3. están dominadas por las formas $\{10\bar{1}0\}$ y $\{10\bar{1}1\}$, apareciendo la pirámide hexagonal $\{10\bar{1}2\}$ como forma menor. Cuando se considera el crecimiento a través de capas de tipo $\{20\bar{2}0\}$ el prisma trigonal $\{11\bar{2}0\}$ se encuentra presente en el hábito teórico. El efecto que tiene sobre las morfologías la distribución de cargas en los grupos sulfatos puede considerarse despreciable.

Morfología experimental del β -LiNaSO₄

Los cristales de β -LiNaSO₄ crecidos a 50 °C por “drowning-out” en gel TMS muestran inicialmente una morfología alargada según el eje c_o y definida por el prisma trigonal $\{11\bar{2}0\}$ y la pirámide trigonal $\{11\bar{2}2\}$. El descenso de sobresaturación que se deriva del propio crecimiento conduce a la aparición del segundo prisma trigonal $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, así como al desarrollo de las caras de pirámide trigonal $\{2\bar{1}\bar{1}2\}$. Únicamente cuando los niveles de sobresaturación son bajos, los cristales comienzan a mostrar formas de prisma hexagonal $\{10\bar{1}0\}$, aunque con escaso desarrollo. Aparecen entonces también las formas de cierre, basadas en la combinación de las pirámides trigonales $\{11\bar{2}2\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}2\}$ y de la pirámide hexagonal $\{10\bar{1}2\}$. Posteriormente, Las formas prismáticas aumentan el número de caras al combinarse dos prismas trigonales $\{11\bar{2}0\}$ y $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ y uno hexagonal $\{10\bar{1}0\}$, presentando todos los cristales maclado según el plano (0001). Los hábitos finales de los cristales consisten en una complicada combinación de formas trigonales y hexagonales en los que la presencia de maclas según el plano (0001) resulta la característica morfológica más llamativa, que confiere a los cristales de simetría 3m la apariencia de poseer un plano perpendicular al eje c. En la mayoría de los casos el límite entre individuos muestra un perfil quebrado, sin que exista un plano de composición definido. Se trata por tanto de maclas de interpenetración que pueden considerarse como maclas por

meroedría (Donnay y Donnay, 1974) según el plano (0001). En este tipo de maclado, la ley de macla es una operación de simetría que no está presente en la estructura del cristal pero sí en su red. Así, Los dominios individuales tienen las mismas redes en orientación paralela.

Catty y Ferraris (1976) distinguen dos clases de maclado por meroedría. En la primera de ellas el operador de macla pertenece a la simetría de Laue del cristal. Por el contrario, en la segunda clase el operador no pertenece al grupo de Laue, pero si está contenido en la simetría de la red.

Los cristales de β -LiNaSO₄ cristalizan en el grupo espacial P31c, un subgrupo del $\overline{P6}2m$ que es la máxima simetría que puede absorber su red. De este modo, la única ley posible de maclado por meroedría es un plano perpendicular a [001], es decir, se trata de una macla de primer tipo que confiere a los cristales de β -LiNaSO₄ una apariencia macroscópica $\overline{6}2m$.

En la figura 4.4 aparece un cristal típico de β -LiNaSO₄ en el se aprecia claramente el maclado según (0001)

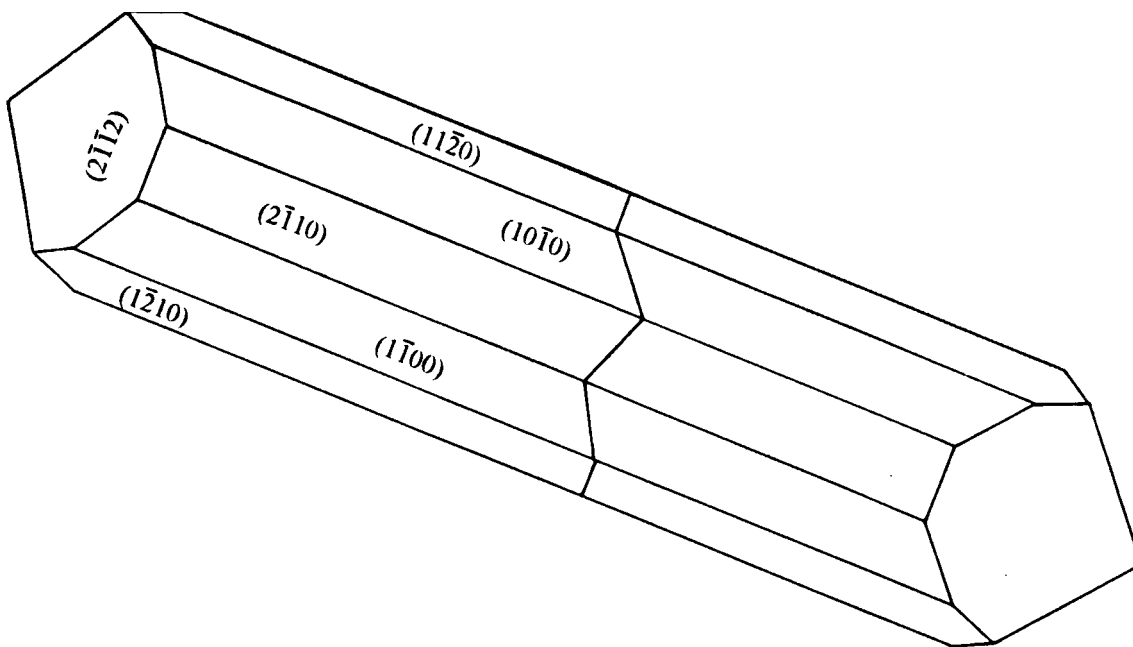
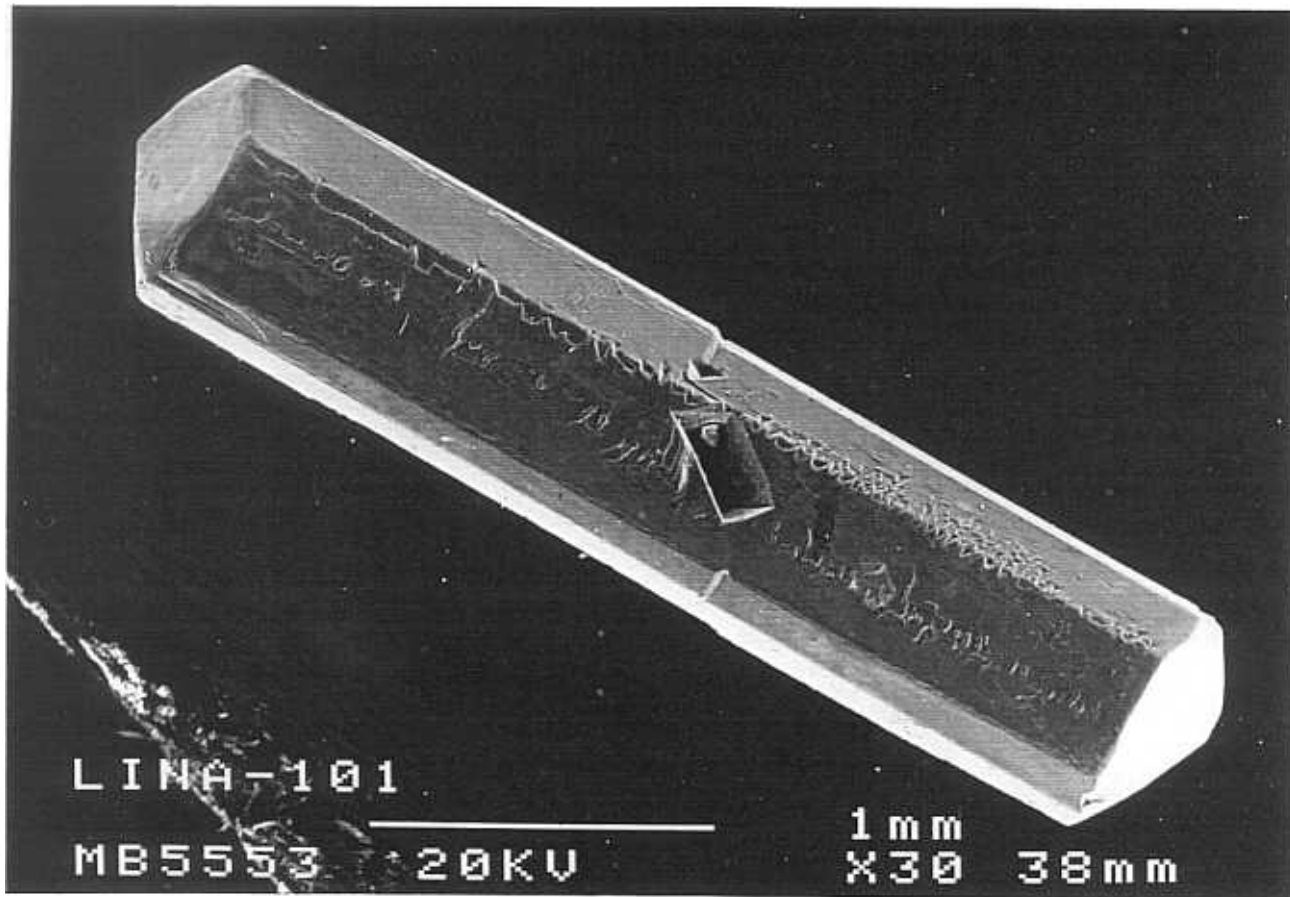


Fig.4.4. (a) Cristal de β -LiNaSO₄ maclado según (0001). (b) Esquema de la morfología

En todas las morfologías experimentales del β -LiNaSO₄ se observa el desarrollo más o menos acusado de formas trigonales, y en particular de los prismas $\{11\bar{2}0\}$ y $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$. Aunque dichas formas no aparecen en la morfología teórica de Donnay-Harker, todas ellas se encuentran en lugares avanzados del orden de prelación. Por otra parte, en las morfologías teóricas de Hartman-Perdok se observa que el prisma trigonal $\{11\bar{2}0\}$ comienza a ser importante cuando se tiene en cuenta que la forma $\{10\bar{1}0\}$ puede crecer mediante capas de tipo $d_{10\bar{1}0}$. Todo ello parece indicar que las formas trigonales pueden formar parte de la morfología del β -LiNaSO₄ con cierta facilidad y por efecto de la sobresaturación. Así, parece claro que las formas trigonales son predominantes a elevadas sobresaturaciones mientras que las hexagonales corresponden a niveles de sobresaturación menores.

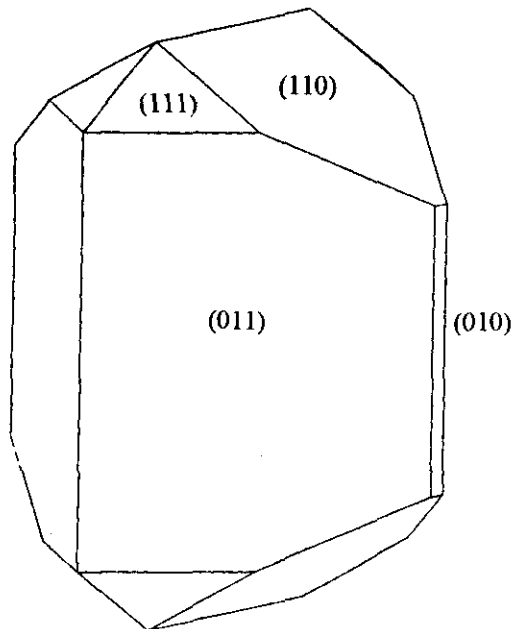
4.3.2. Morfologías teóricas y experimental del β'' -LiNH₄SO₄

Morfología teórica según Donnay-Harker

Los cristales de β'' -LiNH₄SO₄ pertenecen al grupo espacial P2₁cn, conteniendo la celda unidad 4 moléculas. Los parámetros de red son $a_0 = 5,280 \text{ \AA}$, $b_0 = 9,140 \text{ \AA}$ y $c_0 = 8,786 \text{ \AA}$ (Dollase, 1969). Las condiciones de extinción generales son: $0kl: k+l = 2n$; $h0l: h = 2n$; $hk0: h+k = 2n$; $h00: h = 2n$; $0k0: k = 2n$; $00l: l = 2n$. El orden de Donnay-Harker y la morfología teórica resultante se muestran en la tabla 4.3 y la figura 4.5, respectivamente.

Tabla 4.3. Orden de las formas cristalinas del β'' -LiNH₄SO₄ según Donnay-Harker

| Formas | Índices | Área reticular (Å ²) |
|-------------------|-------------------|----------------------------------|
| prisma | 011 | 66,94 |
| domo | 110 y $\bar{1}10$ | 92,74 |
| pinacoide lateral | 010 | 92,78 |
| pinacoide frontal | 001 | 96,51 |
| pirámide rómbica | 111 y $\bar{1}11$ | 104,555 |
| pirámide rómbica | 121 y $\bar{1}21$ | 131,855 |
| pirámide rómbica | 112 y $\bar{1}12$ | 133,853 |
| prisma | 031 | 147,395 |
| prisma | 013 | 152,02 |
| pirámide rómbica | 122 y $\bar{1}22$ | 156,118 |

Fig. 4.5. Morfología del β'' -LiNH₄SO₄ según Donnay-Harker

La morfología generada por el método de Donnay-Harker para el β'' - LiNH_4SO_4 está definida por las cuatro primeras formas que aparecen en la tabla 4.3, es decir, el prisma $\{011\}$, los domos $\{110\}$ y $\{\bar{1}10\}$ y los pinacoides $\{010\}$ y $\{001\}$.

Morfología experimental

En el interior de los tubos de gel TMS los cristales de β'' - LiNH_4SO_4 comienzan su crecimiento desarrollando una morfología dendrítica altamente ramificada y con terminaciones parabólicas (Soltzberg, 1994). Posteriormente, los cristales comienzan a facetarse. Las morfologías finales están invariablemente dominadas por el prisma $\{011\}$ y el pinacoide lateral $\{010\}$. Los cristales se encuentran terminados por dos domos, $\{110\}$ y $\{\bar{1}10\}$, y dos pirámides rómbicas, $\{111\}$ y $\{\bar{1}\bar{1}1\}$. Todas estas formas se encuentran presentes en la morfología teórica de Donnay-Harker. Sin embargo, el hecho de que el compuesto β'' - LiNH_4SO_4 pertenezca a la clase 2mm determina el que los domos $\{110\}$ y $\{\bar{1}10\}$, así como las pirámides $\{111\}$ y $\{\bar{1}\bar{1}1\}$, no sean equivalentes y que exhiban con frecuencia diferente importancia morfológica. Por otra parte, los cristales de β'' - LiNH_4SO_4 suelen presentar formas de tipo $\{0kl\}$, siendo las más frecuentes los prismas $\{031\}$ y $\{013\}$. Ambos prismas se encuentran dentro de las diez primeras formas en el orden de Donnay-Harker.

Otra característica de las formas de crecimiento de los cristales de β'' - LiNH_4SO_4 es el desarrollo de asociaciones de numerosos individuos cristalinos para dar lugar a "cadenas" de cristales (ver fig.4.6). Con frecuencia se observa un aumento progresivo del tamaño de los cristales, dando lugar a unas características formas telescopadas. No se han observado elementos de simetría, es decir, leyes de macla que relacionen unos individuos con otros. El crecimiento de estos agregados da lugar en ocasiones a formas en zig-zag de elevada sinuosidad. Estas morfologías han sido

observadas en medios naturales con elevados niveles de sobresaturación (Bonev,1993). Su desarrollo se relaciona con variaciones locales de concentración dentro del medio de crecimiento, las cuales condicionan cambios en el frente de cristalización (Cody y Cody, 1995)

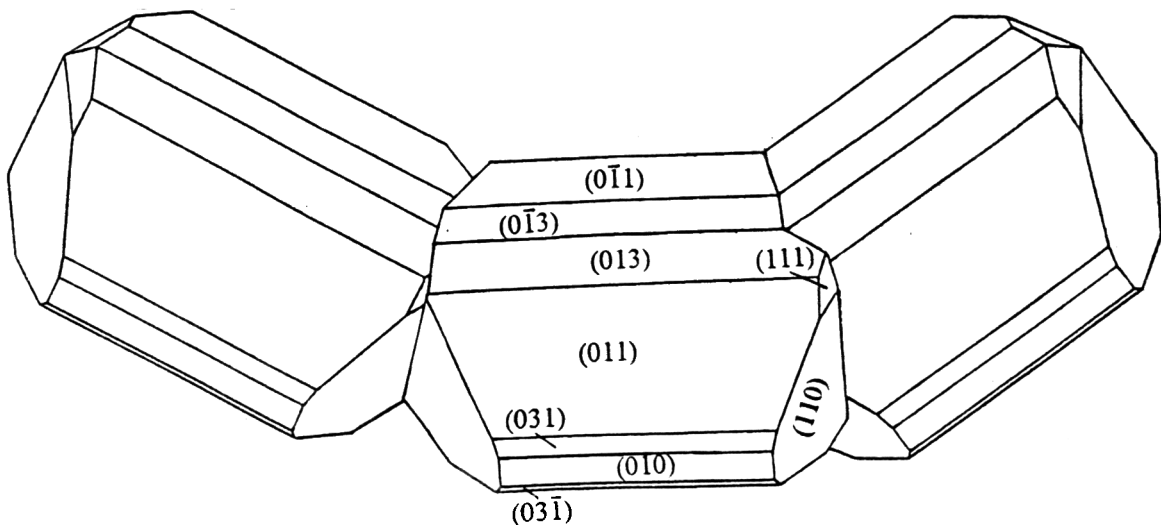
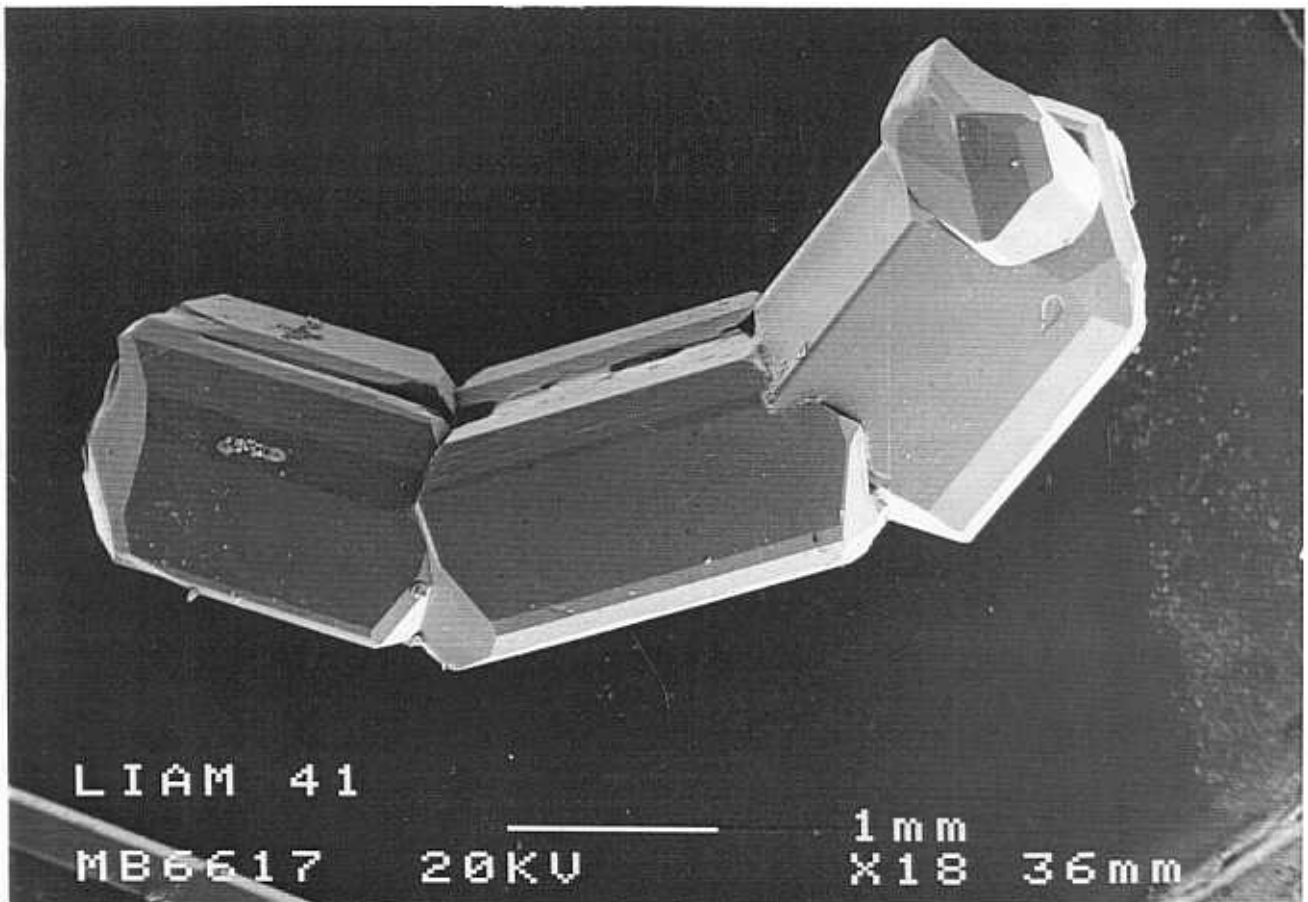


Fig.4.6. (a) Maclado polisintético de cristales de β - LiNH_4SO_4 . (b) Esquema de la morfología.

4.3.3. Morfologías teórica y experimental del β^V -LiRbSO₄*Morfología teórica según Donnay-Harker*

El compuesto β^V -LiRbSO₄ cristaliza en el grupo espacial monoclinico P2₁/n con parámetros de red $a_0 = 5,280 \text{ \AA}$, $b_0 = 9,105 \text{ \AA}$, $c_0 = 8,731 \text{ \AA}$ y $\gamma = 90,09^\circ$, conteniendo la celda unidad 4 moléculas (Tanisaki *et al.*, 1980). Las condiciones de extinción empleadas para realizar el estudio de Donnay Harker son: $hk0 : h+k = 2n$; $h00 : h = 2n$; $0k0 : k = 2n$; $00l : l = 2n$. La tabla 4.4 muestra el orden de prelación de las diez caras más importantes del β^V -LiRbSO₄ según el método de Donnay-Harker. En la figura 4.7 se representa la morfología teórica resultante.

Tabla 4.4. Orden de las formas cristalinas del β^V -LiRbSO₄ según Donnay-Harker (1955)

| Formas | Índices | Área reticular (\AA^2) |
|-------------------|---------|-----------------------------------|
| pinacoide lateral | 001 | 48,147 |
| prisma | 011 | 66,707 |
| pinacoide | 110 | 91,868 |
| pinacoide basal | 010 | 92,339 |
| prisma | 101 | 92,939 |
| prisma | 111 | 103,831 |
| prisma | 021 | 104,138 |
| prisma | 012 | 106,790 |
| prisma | 102 | 124,869 |
| prisma | 121 | 130,924 |

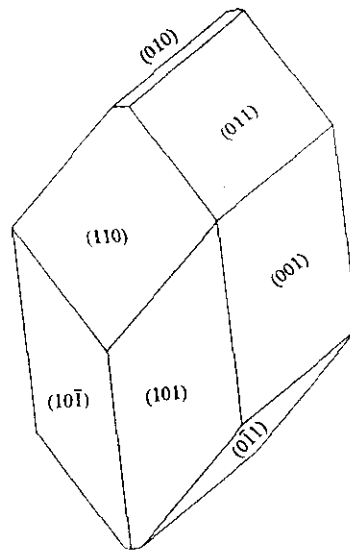


Fig. 4.7. Morfología del β^V -LiRbSO₄ según Donnay-Harker

La morfología de Donnay-Harker obtenida para el β^V -LiRbSO₄ está definida por los pinacoides {001}, {110} y {010}, y los prismas {011} y {101}.

Morfología experimental

La morfología de los cristales de β^V -LiRbSO₄ crecidos en el interior de los tubos de cristalización difiere notablemente de la morfología teórica que proporciona el método de Donnay-Harker. Realmente, los hábitos observados no corresponden en ningún caso a monocristales, sino a complicadas asociaciones de maclas. Así, los cristales de β^V -LiRbSO₄ aparecen siempre maclados según el plano de macla (110), dando lugar a tripletes pseudo hexagonales similares a las maclas tipo aragonito. Al mismo tiempo, estos tripletes se maclan polisintéticamente según el plano de composición (001), generando morfologías como la que se muestra en la figura 4.8. A pesar de la complejidad de las morfologías experimentales de β^V -LiRbSO₄, los individuos que conforman las maclas presentan como formas bien desarrolladas los pinacoides {001} y {110}, pertenecientes a la morfología de Donnay-Harker. Asimismo, el prisma {111} se encuentra dentro de las diez primeras formas que se muestran en la tabla 4.4.

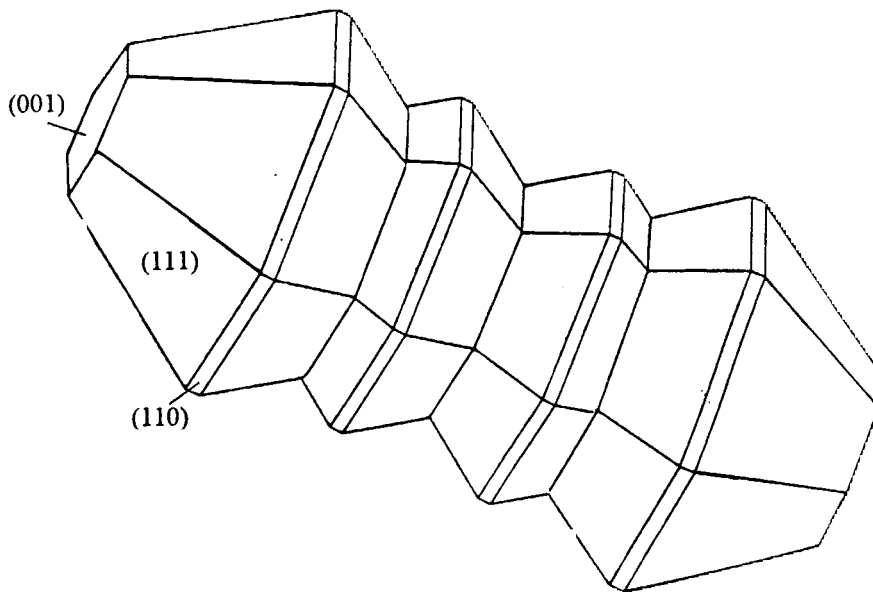
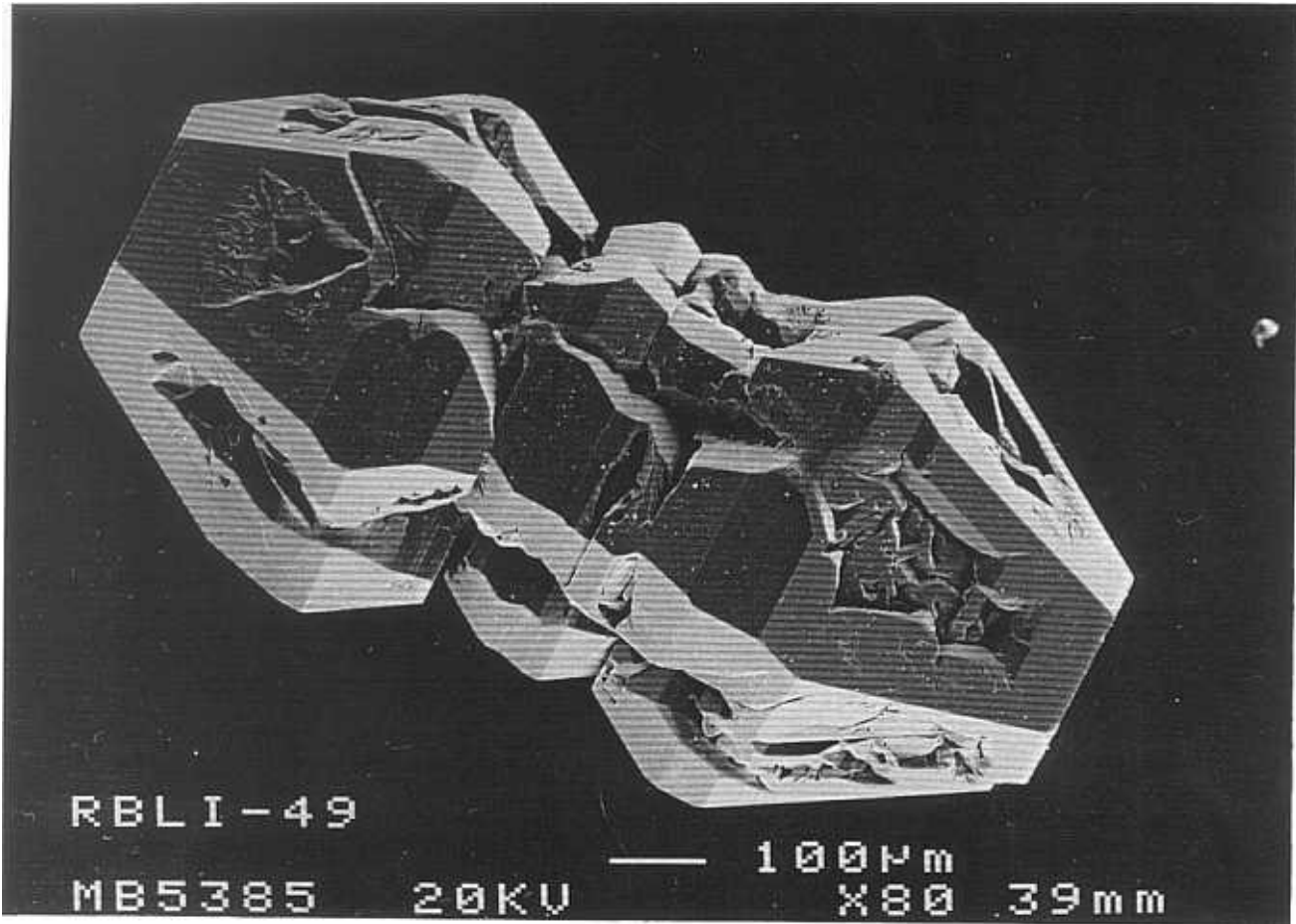


Fig.4.8. (a) Maclado polisintético de tripletes de β^V -LiRbSO₄. (b) Esquema de la morfología.

Apéndice. Estudio morfológico teórico del β -LiNaSO₄

El estudio de la morfología teórica de crecimiento del β -LiNaSO₄ se ha realizado en dos etapas. La primera de ellas constituye lo que se denomina análisis cualitativo de PBCs (Periodic Bond Chains) y ha consistido en la inspección visual de las proyecciones de la estructura del β -LiNaSO₄ según [010], [120] y $[\bar{1}00]$. A través de este análisis se han determinado las cadenas de enlaces fuertes de tipo sulfato(I)-catión -sulfato (I') y sulfato(I)-catión -sulfato (II)-catión -sulfato (I'). Una vez hecho esto se han definido las capas con carácter F (paralelas a dos o más PBCs) con configuraciones de superficie más sencillas. En una segunda etapa se ha procedido a calcular las energías de fijación de todas estas capas F con el objeto de construir las morfologías teóricas de crecimiento. Para esto último se ha asumido que las distancias centrales de las caras F son proporcionales a dichas energías.

1. Análisis cualitativo de PBCs

Proyección de la estructura del β -LiNaSO₄ según la dirección [010]

En la figura 4.9 se muestra una proyección de la estructura del β -LiNaSO₄ según la dirección [010]. A lo largo de esta dirección, es decir, perpendicularmente al plano del papel, es posible definir un vector PBCs basado en cadenas de tipo SO₄⁻(Na,Li)-SO₄, cuyo periodo de repetición es de 7,627 Å. Dentro de la proyección [010] se pueden definir las siguientes capas $\{h0\bar{h}l\}$ con carácter F: $d_{10\bar{1}0}$, $d_{10\bar{1}1}$, $d_{10\bar{1}2}$ y d_{0002} .

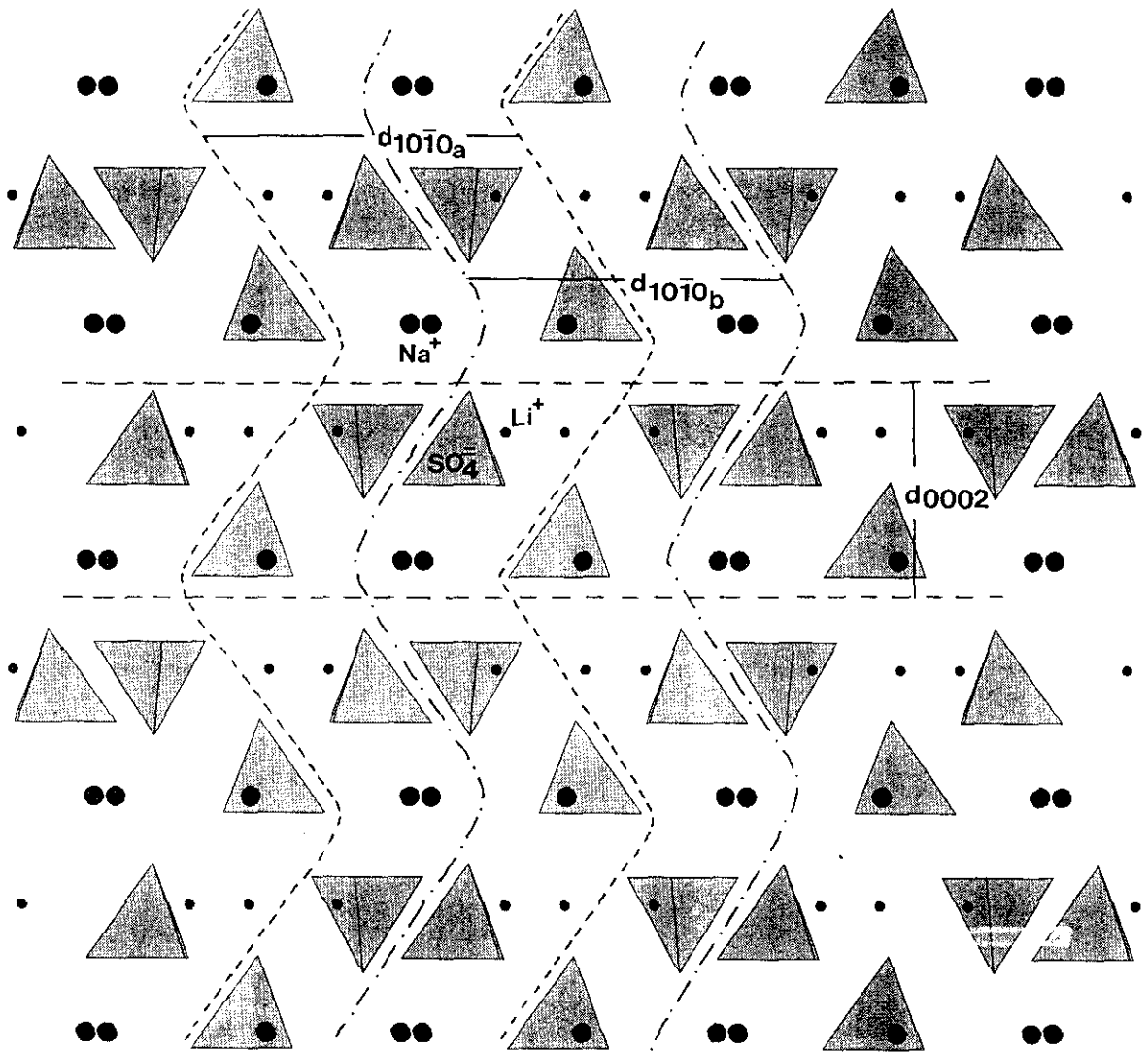


Fig.4.9. Proyección de la estructura del β -LiNaSO₄ según la dirección [010]

- **Capa $d_{10\bar{1}0}$** : Dentro de esta capa los vectores $[010]$ se encuentran conectados por enlaces fuertes paralelos a $[001]$. Esto confiere a las formas $\{10\bar{1}0\}$ un carácter F. En la figura 4.9 aparecen dibujadas varias configuraciones posibles para la capa $d_{10\bar{1}0}$, las cuales se diferencian por la distribución de iones de su superficie. En ocasiones, estas capas alternativas están desplazadas $1/2 d_{10\bar{1}0}$, poseyendo las capas $d_{20\bar{2}0}$ un claro carácter F. (ver configuraciones $d_{10\bar{1}0a}$ y $d_{10\bar{1}0b}$).

- **Capa $d_{10\bar{1}1}$** : Los vectores PBC $[\bar{1}01]$ conectan a cadenas $[001]$ dentro de capas con espesor $d_{10\bar{1}1}$. De este modo, las formas $\{10\bar{1}1\}$ pueden considerarse como formas F. En la figura 4.9 se han definido dos configuraciones alternativas para $d_{10\bar{1}1}$.

- **Capa $d_{10\bar{1}2}$** : Los vectores $[010]$ pueden unirse a sus vecinos mediante cadenas de enlaces paralelas a $[\bar{2}01]$. Así, las formas $\{102\}$ son también formas F. De la misma forma que en los casos anteriores es posible definir varias configuraciones para las capas $d_{10\bar{1}2}$, algunas de las cuales se muestran en la figura 4.9.

- **Capa d_{0002}** : La conexión de los vectores PBC $[010]$ a través de cadenas de enlaces fuertes según las direcciones $\langle 100 \rangle$ proporciona a las capas d_{0002} su carácter F.

Proyección de la estructura del β -LiNaSO₄ según la dirección $[120]$

En la dirección $[120]$ es posible definir vectores PBC basados en secuencias de enlaces del tipo $\text{SO}_4\text{-(Na,Li)-SO}_4\text{-(Na,Li)-SO}_4$. El periodo de identidad de estas cadenas es $13, 21 \text{ \AA}$, longitud mucho mayor que en el caso de los vectores $[010]$. La figura 4.10 muestra una proyección de la estructura del β -LiNaSO₄ según la dirección $[120]$, en la que aparecen dibujadas varias capas con carácter F.

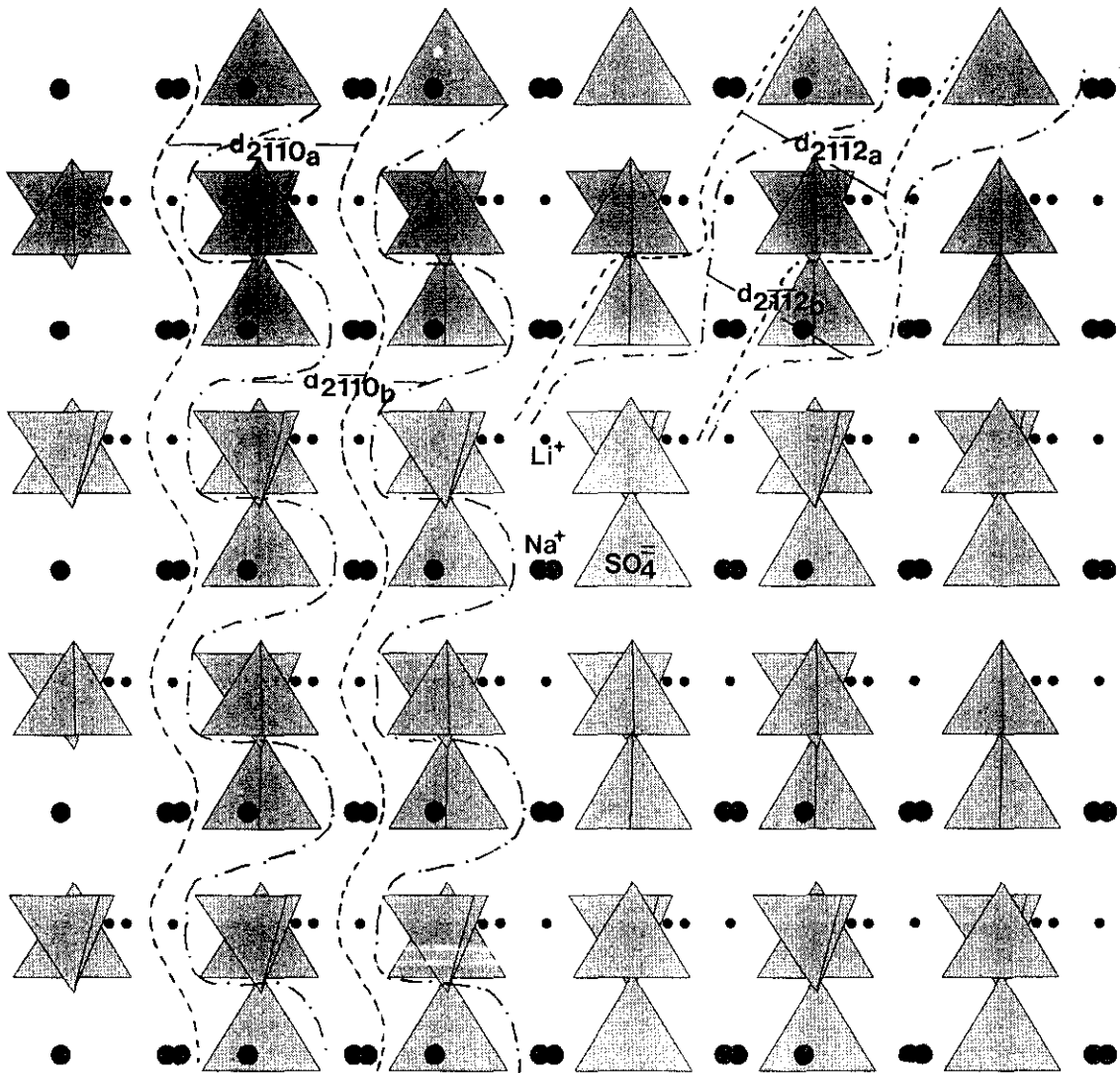


Fig.4.10. Proyección de la estructura del β -LiNaSO₄ según la dirección [120]

- **Capa $d_{2\bar{1}\bar{1}0}$** : Dentro de la capa $d_{2\bar{1}\bar{1}0}$ las cadenas PBC [120] se encuentran unidas a sus equivalentes por los vectores [001]. De nuevo resulta imposible definir los límites de la capa de tipo F, $d_{2\bar{1}\bar{1}0}$, sin ambigüedad. En la figura 4.10 se han dibujado algunas de las configuraciones más simples para esta capa.

- **Capa $d_{2\bar{1}\bar{1}2}$** : A lo largo de la dirección $[\bar{1}01]$ las cadenas [120] están ligadas por enlaces fuertes, lo que asegura el carácter F de las formas $\{2\bar{1}\bar{1}2\}$. En la figura 4.10 se han representado algunas de las posibles configuraciones de superficie para esta capa.

- **Capa $d_{2\bar{1}\bar{1}1}$** : Las cadenas PBC [120] se encuentran conectadas mediante vectores de enlaces fuertes paralelos a [011]. A consecuencia de ello, las formas $\{2\bar{1}\bar{1}1\}$ son formas F. Como en los otros casos, en la figura 4.10 se muestran las configuraciones de superficie más probables.

Proyección de la estructura del β -LiNaSO₄ según la dirección $[\bar{1}10]$

Paralelamente a la dirección $[\bar{1}10]$ pueden detectarse cadenas de enlaces del tipo SO₄-(Na,Li)-SO₄-(Na,Li)-SO₄. El periodo de translación es en estos casos de 11,32 Å. En la figura 4.11 aparece representada la proyección de la estructura del β -LiNaSO₄ según $[\bar{1}10]$ así como las configuraciones más relevantes para las capas de carácter F.

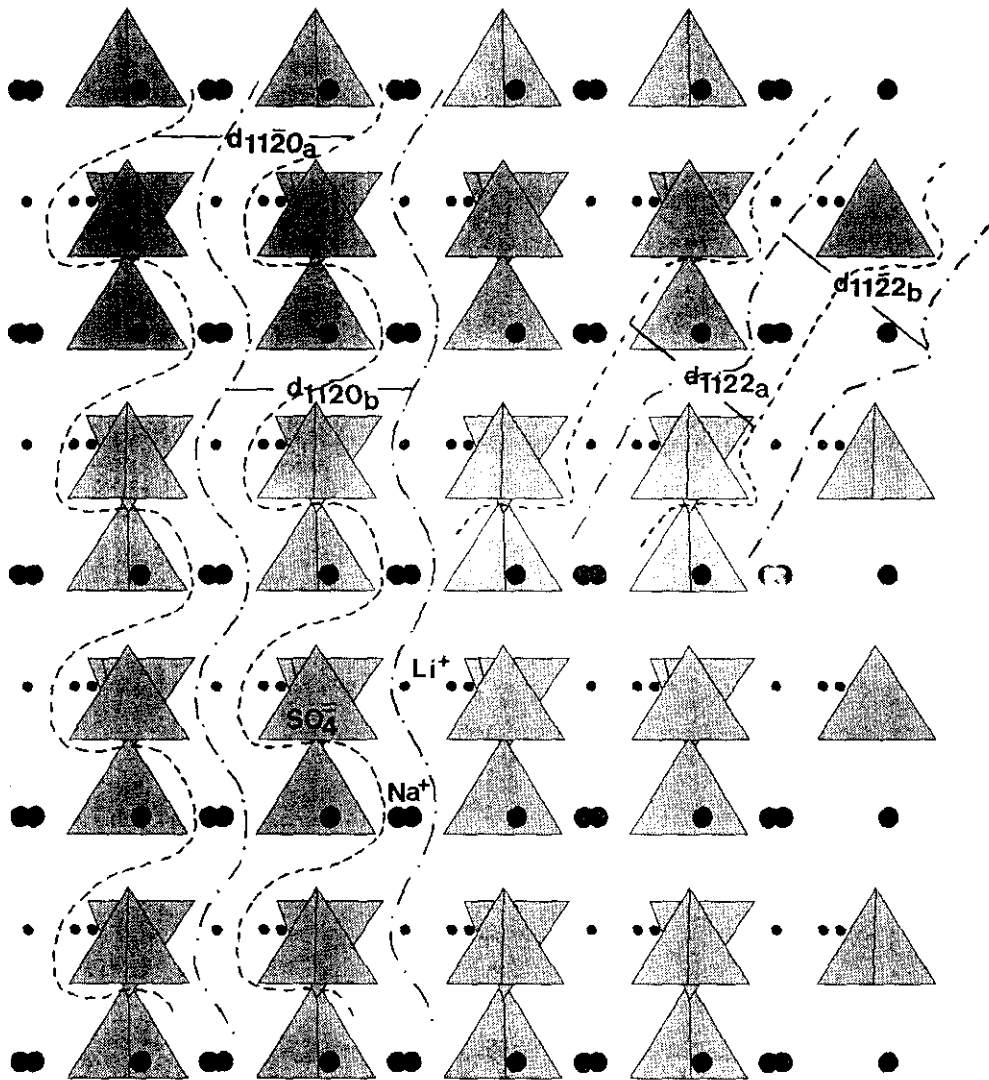


Fig 4.11. Proyección de la estructura del β -LiNaSO₄ según la dirección $[1\bar{1}0]$

- **Capa $d_{11\bar{2}0}$** : Dentro de la capa $d_{11\bar{2}0}$ los vectores PBC $[\bar{1} 10]$ se encuentran conectados a sus equivalentes a través de enlaces fuertes paralelos a $[001]$. En consecuencia, las formas $\{11\bar{2}0\}$ son de tipo F. En la figura 4.11 se han representado dos configuraciones alternativas para la capa $d_{11\bar{2}0}$.

- **Capa $d_{11\bar{2}2}$** : Los vectores $[\bar{1} \bar{1} 1]$ conectan a las PBCs $[\bar{1} 10]$ dentro de los límites de la capa $d_{11\bar{2}2}$. (ver configuraciones $d_{11\bar{2}2a}$ y $d_{11\bar{2}2b}$ en la fig. 4.11) Las formas $\{11\bar{2}2\}$, al ser paralelas a dos PBCs no colineales, tienen carácter F.

- **Capa $d_{11\bar{2}1}$** : En el interior de la capa $d_{11\bar{2}1}$ las PBCs $[-110]$ se hallan ligadas por enlaces paralelos a $[\bar{1} 01]$. Por tanto, las formas $\{11\bar{2}0\}$ pueden clasificarse como formas F.

El estudio de otras direcciones no proporciona ninguna nueva forma F. Así, puede concluirse que las formas F para el compuesto β -LiNaSO₄ son, en orden decreciente de d_{hkl} : $\{10\bar{1}0\}$, $\{0002\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}2\}$, $\{20\bar{2}2\}$ y $\{4\bar{2}\bar{2}2\}$.

2. Morfología cuantitativa del β -LiNaSO₄.

2.1. Cálculo de las energías de fijación

Las energías de fijación para las caras F del β -LiNaSO₄ han sido calculadas por el método de las cargas puntuales electrostáticas y mediante el programa ENERGY (Woensdregt, 1992). Sin embargo, cuando se trata de capas polares la energía de fijación no puede ser calculada directamente. Con la excepción

del prisma hexagonal $\{10\bar{1}0\}$, todas las formas $\{hkil\}$ del β -LiNaSO₄ son polares debido a la ausencia de centro de simetría en su estructura. Para todos estos casos las energías de fijación se han derivado mediante la relación:

$$E_{cr} = E_c + E_f \quad (4.1)$$

donde E_{cr} es la energía del cristal, E_c la energía de capa y E_f la energía de fijación.

Tanto la energía de capa como la energía de fijación han sido calculadas considerando dos distribuciones de cargas dentro del grupo sulfato: $\text{Li}^+\text{Na}^+[\text{S}^{6+}\text{O}^{2-}]$ (modelo I) y $\text{Li}^+\text{Na}^+[\text{S}^{4+}\text{O}^{1,5-}]$ (modelo II). El empleo de una menor carga efectiva para los oxígenos permite estimar la influencia de la covalencia sobre las velocidades de crecimiento relativas de las caras que definen la morfología del β -LiNaSO₄. Por otra parte, en el caso de que el crecimiento sea posible mediante capas de espesor $1/2 d_{hkl}$ se han calculado las energías de fijación para las capas alternativas d_{2h2k2l_a} y d_{2h2k2l_b} . En la tabla 4.5 se muestran todas las energías de fijación calculadas para las caras F del β -LiNaSO₄.

2.2. Morfologías teóricas de crecimiento para el β -LiNaSO₄.

Tomando las energías con menor valor absoluto es posible construir mediante un gráfico tridimensional de Wulff las morfologías teóricas de crecimiento que aparecen en la figura 4.12. Dichas morfologías son una función de la carga de los oxígenos (covalencia del enlace S-O) y de la actuación de capas de crecimiento de tipo $d_{10\bar{1}0}$ o $d_{20\bar{2}0}$. Durante este trabajo no se ha considerado la forma F $\{0002\}$ a la hora de realizar los cálculos de energías de fijación. Sin embargo, es posible que el cálculo de la energía de fijación para la capa d_{0002} modifique ligeramente las morfologías teóricas obtenidas.

Tabla 4.5. Energías de fijación (kJ/mol) para las caras F del β -LiNaSO₄

| (hkl) _i | qo = -2,0 e | | qo = -1,5 e | |
|---|-----------------|--|---------------|--|
| | qs = +6,0 e | | qs = +4,0 e | |
| (10 $\bar{1}$ 0) _a | -250,5 | | -225,8 | |
| (10 $\bar{1}$ 0) _b | -302,5 | | -262,0 | |
| (10 $\bar{1}$ 0) _c | -289,0 | | -258,2 | |
| (10 $\bar{1}$ 0) _d | -256,2 | | -225,8 | |
| (10 $\bar{1}$ 0) _e | -367,7 | | -341,7 | |
| (10 $\bar{1}$ 0) _f | -219,4 | | -199,8 | |
| (10 $\bar{1}$ 0) _g | -220,4 | | -199,8 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) _a | -1539,2 | | -1490,7 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) _b | -797,6 | | -764,6 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) _c | -588,4 | | -716,5 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) _d | -1245,2 | | -1225,0 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) _e | -585,8 | | -534,0 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) _f | -604,8 | | -557,4 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) _{g*} | -563,4 | | -534,8 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 0) _a | -797,5 | | -764,6 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 0) _b | -920,1 | | -861,7 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 0) _c | -558,7 | | -507,7 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 0) _d | -300,6 | | -268,6 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 0) _e | -2033,7 | | -1989,9 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 0) _f | -521,4 | | -492,1 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 0) _{g*} | -533,3 | | -485,1 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 2) _a | -476,6 | | -449,2 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 2) _b | -743,7 | | -692,1 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 2) _c | -759,3 | | -725,3 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 2) _d | -781,5 | | -781,2 | |
| (1 $\bar{1}$ $\bar{2}$ 2) _e | -842,3 | | -812,4 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1) _a | -745,8 | | -701,0 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1) _b | -521,4 | | -483,1 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 2) _a | -771,9 | | -740,9 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 2) _b | -1062,8 | | -1031,0 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 2) _c | -1060,2 | | -1005,2 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 2) _d | -1351,1 | | -1300,9 | |
| (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 2) _e | -1161,7 | | -1106,4 | |
| (10 $\bar{1}$ 1) _a | -322,9 | | -289,3 | |
| (10 $\bar{1}$ 1) _b | -236,2 | | -215,9 | |
| (10 $\bar{1}$ 2) _a | -313,9 | | -299,3 | |
| (10 $\bar{1}$ 2) _b | -681,0 | | -657,3 | |
| (20 $\bar{2}$ 0) _a | α -572,6 | | -501,2 | |
| | β -572,6 | | -501,2 | |
| (20 $\bar{2}$ 0) _{a*} | α -532,9 | | -482,3 | |
| | β -532,9 | | -482,3 | |
| (20 $\bar{2}$ 0) _b | α -630,4 | | -555,5 | |
| | β -630,3 | | -555,5 | |
| (20 $\bar{2}$ 0) _c | α -698,2 | | -644,1 | |
| | β -698,1 | | -644,0 | |

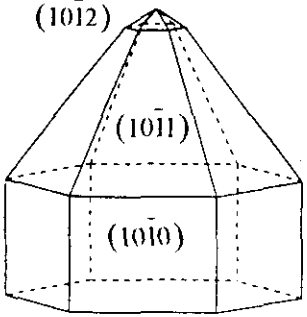
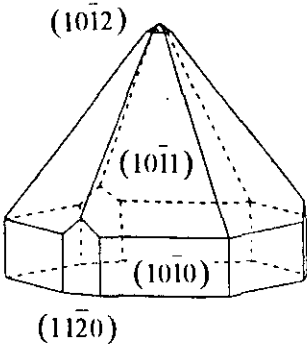
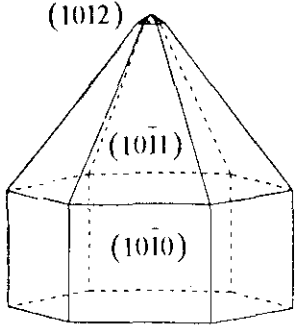
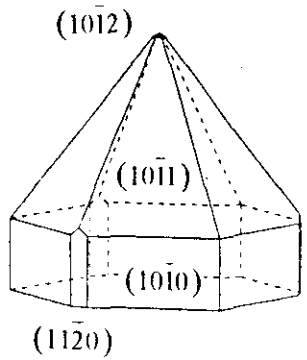
| β -LiNaSO ₄ | $d_{10\bar{1}0}$ | $d_{20\bar{2}0}$ |
|--|--|---|
| <p>Modelo I $\text{Li}^+\text{Na}^+[\text{S}^{6+}\text{O}_4^{2-}]$</p> |  |  |
| <p>Modelo II $\text{Li}^+\text{Na}^+[\text{S}^{4+}\text{O}_4^{1.5-}]$</p> |  |  |

Fig. 4.12. Morfologías teóricas de crecimiento para el β -LiNaSO₄.

**5. CRISTALIZACIÓN A PARTIR DE
SOLUCIONES NO EQUIMOLARES:
FENÓMENOS DE EPITAXIA,
INTERCRECIMIENTO Y TRANSFORMACIÓN.**

5.1. Introducción

En el apartado 4.2 se describió la técnica de crecimiento por “drowning-out” en gel TMS, utilizada para obtener monocristales de β -LiNaSO₄, β'' -LiNH₄SO₄ y β -LiRbSO₄. Esta técnica puede asimismo emplearse para estudiar secuencias de cristalización dentro de los sistemas ternarios M₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O. Para ello, no hay más que variar la composición de la solución intersticial del gel, de tal forma que se modifique la relación [M₂SO₄]/[Li₂SO₄] inicial. Cada relación de partida nos sitúa en una región determinada de los diagramas de fases, lo cual condiciona la evolución general del sistema, tal y como se explicó en el apartado 2.1.1 Sin embargo, el empleo de los diagramas de fases como única herramienta para la predicción de la conducta de cristalización resulta en muchos casos insuficiente. Así, durante la exploración experimental de las diferentes trayectorias de saturación dentro de los sistemas M₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O se han observado inversiones en las secuencias de precipitación, transformaciones de fases y procesos de disolución-recristalización. Todos estos fenómenos son indicativos de condiciones metaestables con distintos grados de alejamiento del equilibrio y deben ser interpretados teniendo en cuenta la influencia de factores cinéticos.

El apartado 5.2 de este capítulo se dedica íntegramente al estudio de las secuencias de cristalización dentro de los tres sistemas M₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O. En dicho apartado se analizará la influencia que ejerce el medio de cristalización sobre la nucleación y el crecimiento cristalinos. Los cristales obtenidos en las diferentes secuencias de cristalización serán objeto de un estudio morfológico que ocupará el apartado 5.3. Con frecuencia, la nucleación de fases sucesivas en los tres sistemas estudiados es de carácter heterogéneo. En la mayoría de los casos, esta nucleación heterogénea no se produce al azar, sino que existe una persistencia en el paralelismo de determinadas direcciones cristalográficas de las fases substrato y sobrecrecimiento.

La explicación de éste y otros fenómenos asociados se dará en el apartado 5.4, teniendo en cuenta las características de las estructuras cristalinas implicadas. Finalmente, en el apartado 5.5, se tratarán los fenómenos de transformación de fases que han sido observados en dos de los tres sistemas.

5.2. Secuencias de cristalización en los sistemas $M_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$ a 50 °C

A continuación se van a estudiar las conductas de nucleación y crecimiento dentro de los sistemas $M_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$ para diferentes relaciones $[M_2SO_4]/[Li_2SO_4]$ y en el seno de un medio gel a 50 °C. La difusión de metanol como agente "drowning-out" a través del gel tuvo lugar durante el tiempo suficiente para observar el desarrollo completo de las secuencias de cristalización, y osciló entre 15 y 30 días. Para una mayor claridad, las trayectorias de saturación se han representado sobre los diagramas ternarios $M_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$, asumiendo que la difusión de metanol tiene un efecto de "evaporación química" del solvente (Lentz *et al.*, 1990). Sin embargo, hay que tener presente que, en rigor, las trayectorias de saturación tendrían lugar en el interior de diagramas tridimensionales del tipo del mostrado en el apartado 2.2.1.

5.2.1. Sistema $Na_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$

Las fases sólidas que pueden formarse en este sistema son: Na_2SO_4 , β - $LiNaSO_4$ y $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Las trayectorias de saturación estudiadas pueden dividirse en dos grupos: las que parten de una solución intersticial con relación molar $[Na_2SO_4]/[Li_2SO_4] > 1$, en cuyo caso las fases formadas son Na_2SO_4 y β - $LiNaSO_4$; y las que parten de una relación $[Na_2SO_4]/[Li_2SO_4] < 1$, que implican la cristalización de

β -LiNaSO₄ y Li₂SO₄·H₂O. La figura 5.1 muestra estas trayectorias dentro del sistema Li₂SO₄-Na₂SO₄-H₂O.

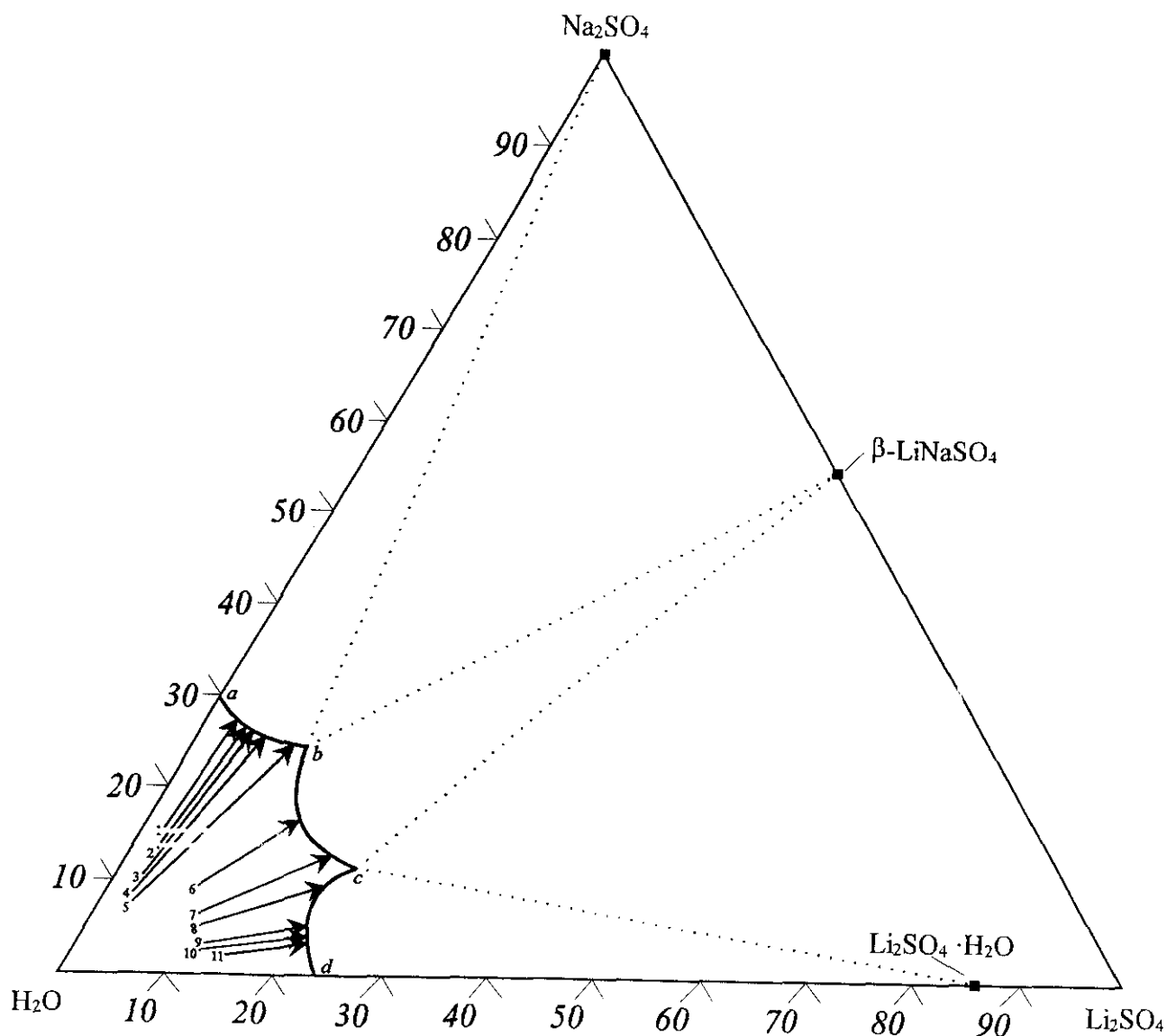


Fig. 5.1. Trayectorias de saturación dentro del sistema Na₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O.

a) Relaciones molares $[Na_2SO_4]/[Li_2SO_4] > 1$

En los experimentos realizados a partir de soluciones madre con relaciones molares $[Na_2SO_4]/[Li_2SO_4]$ iniciales superiores a la unidad se ha obtenido siempre la secuencia de cristalización β -LiNaSO₄-Na₂SO₄. En el caso de que la composición de la solución inicial se proyecte por debajo de la línea que une el origen del diagrama ternario con el punto invariante *b* (punto en el que la solución está saturada simultáneamente en Na₂SO₄ y β -LiNaSO₄) esta secuencia es la prevista por el diagrama de fases (trayectoria 6). No ocurre lo mismo al tratarse de soluciones con relaciones iniciales $[Na_2SO_4]/[Li_2SO_4]$ que se proyectan por encima de la línea H_2O -*b* (trayectorias 1 a 5). En esta región del diagrama la secuencia β -LiNaSO₄-Na₂SO₄ constituye una inversión con respecto a las previsiones del diagrama de fases, y la evolución posterior del sistema conduce a una transformación topotáctica β -LiNaSO₄-Na₂SO₄,

b) Relaciones molares $[Na_2SO_4]/[Li_2SO_4] < 1$

En los experimentos de crecimiento realizados en esta región del diagrama de fases se ha observado siempre la secuencia de cristalización β -LiNaSO₄-Li₂SO₄·H₂O. Esta secuencia tiene lugar, tanto para las relaciones molares $[Na_2SO_4]/[Li_2SO_4]$ iniciales que se proyectan por encima de la línea que une el origen del diagrama con el punto invariante *c* (punto de saturación con respecto a las fases β -LiNaSO₄ y Li₂SO₄·H₂O), como para las que se sitúan por debajo. En el primer caso (trayectoria 7) el comportamiento es predecible por el diagrama de fases, mientras que en el segundo (trayectorias 8 a 11) la secuencia de cristalización representa una pauta invertida. En todas las trayectorias la nucleación del Li₂SO₄·H₂O tiene carácter heterogéneo y se produce orientadamente sobre la superficie de los cristales de β -LiNaSO₄. Para relaciones $[Na_2SO_4]/[Li_2SO_4]$ iniciales no muy bajas es posible

observar el desarrollo de sucesivos eventos de nucleación que conducen a la formación de intercrecimientos β -LiNaSO₄-Li₂SO₄·H₂O (trayectoria 7).

La tabla 5.1 resume el comportamiento de cristalización por "drowning-out" en un gel TMS del sistema Na₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O a 50 °C. En dicha tabla aparecen las relaciones molares [Na₂SO₄]/[Li₂SO₄] de las soluciones de partida, su composición en % en peso de cada sulfato, las fases que se forman y la evolución general del sistema.

Tabla 5.1. Soluciones iniciales y secuencias de cristalización en el sistema Na₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O.

| N° | % Peso | | [Na ₂ SO ₄]/[Li ₂ SO ₄] | Fase 1 | Fase 2 | Evolución |
|----|---------------------------------|---------------------------------|---|------------------------------|---|------------------|
| | Na ₂ SO ₄ | Li ₂ SO ₄ | | | | |
| 1 | 14,809 | 1,901 | 6/1 | β -LiNaSO ₄ | Na ₂ SO ₄ | Transformación |
| 2 | 12,554 | 1,942 | 5/1 | β -LiNaSO ₄ | Na ₂ SO ₄ | Transformación |
| 3 | 10,238 | 1,979 | 4/1 | β -LiNaSO ₄ | Na ₂ SO ₄ | Transformación |
| 4 | 7,832 | 2,019 | 3/1 | β -LiNaSO ₄ | Na ₂ SO ₄ | Transformación |
| 5 | 5,332 | 2,061 | 2/1 | β -LiNaSO ₄ | Na ₂ SO ₄ | Transformación |
| 6 | 9,611 | 7,439 | 1/1 | β -LiNaSO ₄ | — | Crecimiento |
| 7 | 6,179 | 9,566 | 1/2 | β -LiNaSO ₄ | Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O | Intercrecimiento |
| 8 | 5,112 | 11,869 | 1/3 | β -LiNaSO ₄ | Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O | Epitaxia |
| 9 | 3,638 | 11,263 | 1/4 | β -LiNaSO ₄ | Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O | Epitaxia |
| 10 | 2,941 | 11,383 | 1/5 | β -LiNaSO ₄ | Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O | Epitaxia |
| 11 | 3,204 | 14,864 | 1/6 | β -LiNaSO ₄ | Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O | Epitaxia |

5.2.2. Sistema (NH₄)₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O

Dentro de este sistema las fases sólidas posibles son (NH₄)₂SO₄, β ''-LiNH₄SO₄ y Li₂SO₄·H₂O. La figura 5.2 muestra el diagrama ternario (NH₄)₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O sobre el que se han dibujado las trayectorias de saturación más representativas. De igual forma a lo que ocurría en el sistema Na₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O, las trayectorias que parten de soluciones con relaciones molares [(NH₄)₂SO₄]/[Li₂SO₄] > 1 implican la formación de un sulfato doble (β ''-LiNH₄SO₄) y el sulfato monocatiónico (NH₄)₂SO₄, mientras que cuando parten de relaciones

molares $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4] < 1$ tiene lugar la cristalización del sulfato doble β'' - LiNH_4SO_4 y el sulfato de litio monohidratado $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

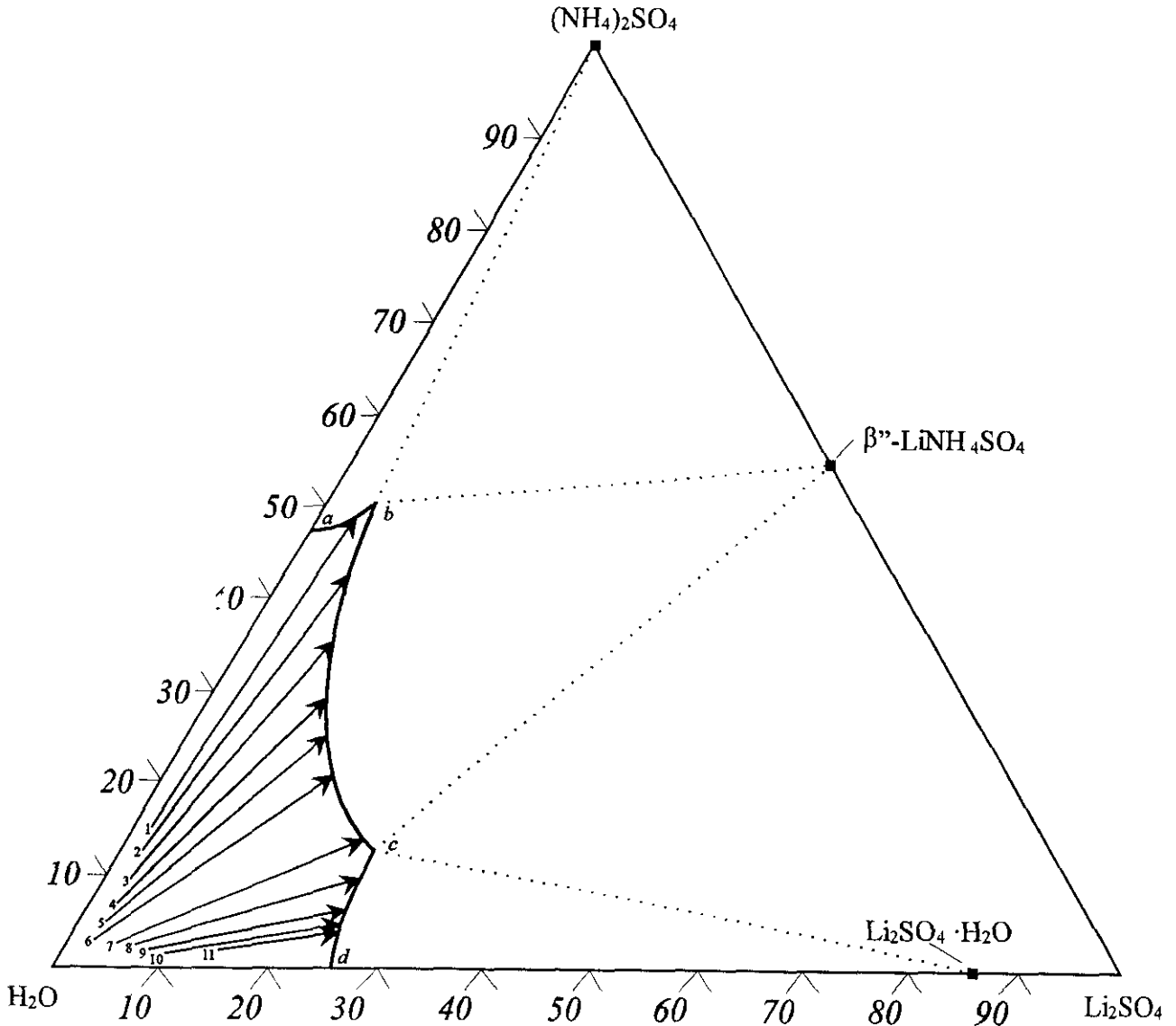


Fig.5.2. Trayectorias de saturación dentro del sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Li_2SO_4 - H_2O .

a) Relaciones molares $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4] > 1$

Las trayectorias de saturación que parten de soluciones iniciales con relaciones molares $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4] > 1$ conducen a la secuencia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - β'' - LiNH_4SO_4 en el caso de que dichas relaciones de partida se localicen por encima de la línea H_2O - b (trayectoria 1), y a la secuencia β'' - LiNH_4SO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en caso contrario (trayectorias 2 a 5). En esta última situación, durante los primeros estadios del crecimiento tiene lugar la nucleación heterogénea de cristales poliédricos de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sobre los cristales de β'' - LiNH_4SO_4 .

De forma similar a lo que ocurría en el caso de los compuestos $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y β - LiNaSO_4 , el crecimiento de los cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sobre la superficie del β'' - LiNH_4SO_4 tiene lugar de forma orientada, dando lugar a la formación de una epitaxia.

b) Relaciones molares $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4] < 1$

Para soluciones iniciales con relaciones molares $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4] < 1$ y cuya proyección en el diagrama de fases se encuentra por encima de la línea H_2O - c (trayectoria 3) se tiene la secuencia β'' - LiNH_4SO_4 - $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nuclean heterogéneamente en forma de agregados desorientados con muestras de "split growth" sobre el β'' - LiNH_4SO_4 , y preferentemente sobre los planos de macla que este último compuesto exhibe con frecuencia.

Cuando las trayectorias de saturación parten de relaciones molares $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4] < 1$ situadas por debajo de la línea H_2O - c , en primer lugar se desarrollan los agregados desorientados de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, los cuales forman un entramado en el interior del gel. Seguidamente se produce la nucleación heterogénea y

el crecimiento de cristales poliédricos bien facetados de β'' - LiNH_4SO_4 sobre las morfologías dendríticas del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (trayectorias 8 a 11).

La conducta de cristalización por "drowning-out" en gel TMS del sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Li_2SO_4 - H_2O a 50 °C se resume en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Soluciones iniciales y secuencias de cristalización en el sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - Li_2SO_4 - H_2O .

| N° | % Peso | | $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4]$ | Fase 1 | Fase 2 | Evolución |
|----|------------------------------|--------------------------|---|---|---|------------------|
| | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Li_2SO_4 | | | | |
| 1 | 14,439 | 2,002 | 6/1 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | β'' - LiNH_4SO_4 | Epitaxia |
| 2 | 12,199 | 2,030 | 5/1 | β'' - LiNH_4SO_4 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Epitaxia |
| 3 | 9,869 | 2,053 | 4/1 | β'' - LiNH_4SO_4 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Epitaxia |
| 4 | 7,496 | 2,079 | 3/1 | β'' - LiNH_4SO_4 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Epitaxia |
| 5 | 5,073 | 2,110 | 2/1 | β'' - LiNH_4SO_4 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Epitaxia |
| 6 | 2,562 | 2,132 | 1/1 | β'' - LiNH_4SO_4 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Crecimiento |
| 7 | 2,504 | 4,167 | 1/2 | β'' - LiNH_4SO_4 | $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Nuc. heterogénea |
| 8 | 2,473 | 6,174 | 1/3 | $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | β'' - LiNH_4SO_4 | Nuc. heterogénea |
| 9 | 2,438 | 8,117 | 1/4 | $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | β'' - LiNH_4SO_4 | Nuc. heterogénea |
| 10 | 2,400 | 9,986 | 1/5 | $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | β'' - LiNH_4SO_4 | Nuc. heterogénea |
| 11 | 2,952 | 14,738 | 1/6 | $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | β'' - LiNH_4SO_4 | Nuc. heterogénea |

5.2.3. Sistema Rb_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O

Como se estudió en el apartado 2.1.3.3, en el sistema Rb_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O es posible obtener cuatro fases sólidas: Rb_2SO_4 , β^v - LiRbSO_4 , $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las secuencias de cristalización en este sistema se van a estudiar separadamente para tres campos diferentes. Partiendo de soluciones con relaciones molares $[\text{Rb}_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4] > 1$ cristalizan los compuestos Rb_2SO_4 y β^v - LiRbSO_4 ; para relaciones $1 > [\text{Rb}_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4] > 1/3$ se forman β^v - LiRbSO_4 y $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y cuando $[\text{Rb}_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4] < 1/3$ las fases obtenidas son $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, β^v - LiRbSO_4 y en menor medida $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En la figura 5.3 se

representa el diagrama $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, así como las trayectorias de cristalización estudiadas.

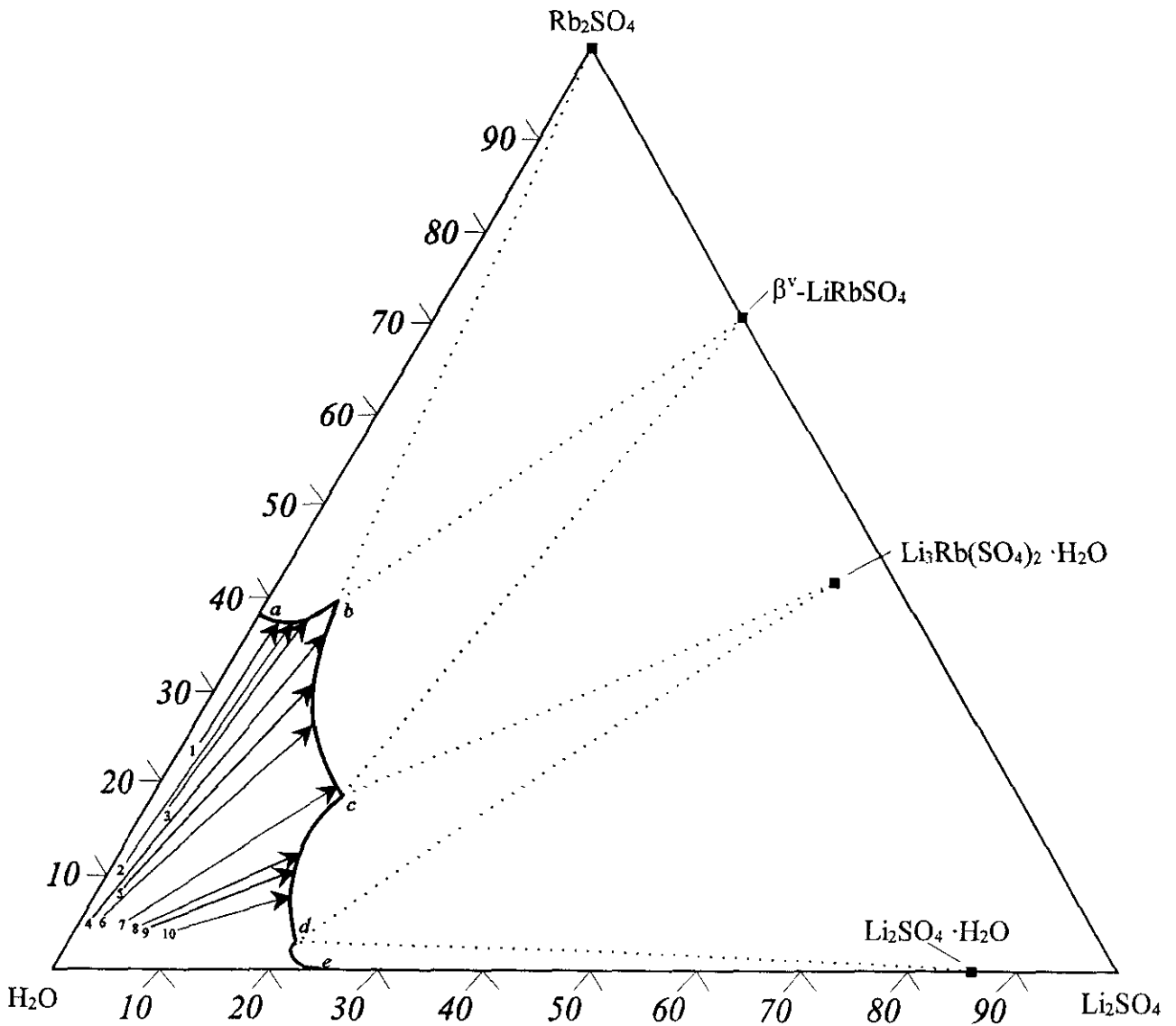


Fig. 5.3. Trayectorias de saturación dentro del sistema $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

a) Relaciones molares $[Rb_2SO_4]/[Li_2SO_4] > 1$

Las experiencias de cristalización que se inician con soluciones de relaciones molares $[Rb_2SO_4]/[Li_2SO_4] > 1$ conducen a la secuencia Rb_2SO_4 - β^v -LiRbSO₄ en el caso de que dichas relaciones se sitúen por encima de la línea H_2O - b (trayectoria 1), y a la secuencia β^v -LiRbSO₄- Rb_2SO_4 en caso contrario (trayectoria 2).

Los cristales de β -LiRbSO₄ desarrollan durante su crecimiento morfologías con complejas asociaciones de cristales maclados (ver apartado 4.4.). Sobre ellos, y cuando la relación molar $[Rb_2SO_4]/[Li_2SO_4]$ inicial se encuentra por debajo de H_2O - b , nuclean numerosos cristales de Rb_2SO_4 con distintas orientaciones

b) Relaciones molares $1 > [Rb_2SO_4]/[Li_2SO_4] > 1/3$

Dentro de este rango de composiciones, y en las proximidades de la interfase gel-metanol, la secuencia de cristalización observada es $RbLi_3(SO_4)_2 \cdot H_2O$ - β^v -LiRbSO₄, tal y como predice el diagrama de fases. Sin embargo en la masa del gel la cristalización se inicia siempre con la sal doble β^v -LiRbSO₄. Esto supone una inversión en la secuencia de cristalización cuando la composición de la solución inicial se proyecta por debajo de la línea H_2O - c (trayectoria 8). La posterior evolución del sistema tiene como consecuencia la transformación parcial del conjunto de cristales de β^v -LiRbSO₄ en un agregado de cristales de $Li_3Rb(SO_4)_2 \cdot H_2O$.

c) Relaciones molares $[Rb_2SO_4]/[Li_2SO_4] < 1/3$

Para valores de las relaciones molares $[Rb_2SO_4]/[Li_2SO_4]$ de las soluciones intersticiales comprendidos entre 1/3 y 1/4 se observa la misma secuencia descrita en

el apartado anterior, siendo el grado de transformación de β -LiRbSO₄ en RbLi₃(SO₄)₂·H₂O mayor cuanto menor es la relación [Rb₂SO₄]/[Li₂SO₄]. Para relaciones iniciales [Rb₂SO₄]/[Li₂SO₄] < 1/5 ya no se observa la cristalización de β -LiRbSO₄; la nucleación y crecimiento de RbLi₃(SO₄)₂·H₂O es el único fenómeno de cristalización registrado.

El resumen de las secuencias de cristalización por "drowning-out" en el sistema Rb₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O a 50 °C y en gel TMS se muestra en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Soluciones iniciales y secuencias de cristalización en el sistema Rb₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O.

| N° | % Peso | | [Rb ₂ SO ₄]/[Li ₂ SO ₄] | Fase 1 | Fase 2 | Evolución |
|----|---------------------------------|---------------------------------|---|---|---|----------------|
| | Rb ₂ SO ₄ | Li ₂ SO ₄ | | | | |
| 1 | 25,003 | 1,716 | 6/1 | Rb ₇ SO ₄ | β^v -LiRbSO ₄ | Crecimiento |
| 2 | 10,805 | 2,671 | 5/1 | β^v -LiRbSO ₄ | Rb ₇ SO ₄ | Epitaxia |
| 3 | 17,796 | 1,851 | 4/1 | β^v -LiRbSO ₄ | Rb ₇ SO ₄ | Epitaxia |
| 4 | 7,294 | 1,001 | 3/1 | β^v -LiRbSO ₄ | Rb ₇ SO ₄ | Crecimiento |
| 5 | 9,753 | 2,009 | 2/1 | β^v -LiRbSO ₄ | - | Crecimiento |
| 6 | 9,953 | 2,072 | 1/1 | β^v -LiRbSO ₄ | - | Crecimiento |
| 7 | 4,934 | 4,066 | 1/2 | β^v -LiRbSO ₄ | Li ₃ Rb(SO ₄) ₂ ·H ₂ O | Transformación |
| 8 | 4,865 | 6,010 | 1/3 | β^v -LiRbSO ₄ | Li ₃ Rb(SO ₄) ₂ ·H ₂ O | Transformación |
| 9 | 4,790 | 7,890 | 1/4 | β^v -LiRbSO ₄ | Li ₃ Rb(SO ₄) ₂ ·H ₂ O | Transformación |
| 10 | 4,775 | 9,8345 | 1/5 | Li ₃ Rb(SO ₄) ₂ ·H ₂ O | - | Crecimiento |

5.2.4 Discusión

Durante el estudio de la conducta de cristalización por "drowning out" en un gel de TMS de los sistemas M₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O (M = Na, NH₄ ó Rb) se han podido observar secuencias de cristalización que divergen de las que se pueden prever a partir de los diagramas ternarios. De entre todos ellos es el sistema Na₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O el que presenta un comportamiento más alejado de las previsiones basadas en su correspondiente diagrama de fases. En dicho sistema, las secuencias de cristalización comienzan siempre con la nucleación del sulfato doble β -LiNaSO₄, aún en los casos en los que la estequiometría de la solución intersticial de partida condujera, en una

situación próxima al equilibrio, a la formación en primer lugar de un sulfato monocatiónico. En la región del diagrama más rica en Na (a la derecha del punto eutónico *b*) la cristalización β -LiNaSO₄ va seguida de la nucleación heterogénea de Na₂SO₄, lo cual induce un fenómeno de transformación de los cristales de β -LiNaSO₄. De forma análoga, en la región del diagrama de fases por debajo del punto eutónico *c*, el segundo evento de cristalización consiste en la nucleación epitaxial del Li₂SO₄·H₂O sobre los cristales de β -LiNaSO₄, observándose paralelamente un lento proceso de disolución del sustrato.

En el sistema Rb₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O no se han detectado inversiones en las secuencias de cristalización como las desarrolladas en el sistema Na₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O. Sin embargo, se ha observado un complicado comportamiento de nucleación y crecimiento cristalinos entre los puntos eutónicos *c* y *d* (la región de cristalización de la fase Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O). En esta región, tras la cristalización del β^v -LiRbSO₄ se inicia un proceso de disolución de estos cristales y su transformación parcial a la fase Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O.

A diferencia de lo que ocurre en los sistemas Na₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O y Rb₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O, en el sistema (NH₄)₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O no se han observado secuencias de cristalización invertidas. No obstante, no se descarta la posibilidad del desarrollo de pequeñas inversiones secuenciales para relaciones molares iniciales cercanas al valor de los puntos eutónicos, sobre todo en las proximidades de la interfase gel-metanol, donde los valores de sobresaturación alcanzados son mayores. Por otra parte, el crecimiento epitaxial de cristales de (NH₄)₂SO₄ sobre las caras del β'' -LiNH₄SO₄ va asociado a la disolución lenta y progresiva de los cristales del sustrato, de manera similar a lo que sucede en la epitaxia Li₂SO₄·H₂O- β -LiNaSO₄ o en la transformación β^v -LiRbSO₄-Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O.

Aunque todas las conductas de cristalización anómalas descritas anteriormente poseen características diferentes en cada uno de los sistemas estudiados, todas ellas muestran un fenómeno común: la mayor facilidad de formación de los sulfatos de tipo LiMSO_4 con respecto al resto de las fases posibles en cada sistema. Por otro lado, una vez que ha nucleado un sulfato de tipo LiMSO_4 se produce un efecto de "inercia de cristalización" que conduce a que éste siga formándose para dar lugar a un volumen de cristales superior al que fija el punto eutéctico correspondiente. Tras la nucleación de una segunda fase, la evolución posterior del sistema tenderá a reducir la cantidad de la fase que se encuentra en exceso y así alcanzar la relación dada por el diagrama de fases. Este fenómeno puede consistir en un proceso de disolución lenta del sulfato, como en el caso del $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$, o en una transformación, como ocurre con los compuestos $\beta\text{-LiNaSO}_4$ y $\beta^v\text{-LiRbSO}_4$. La naturaleza del proceso dependerá de las velocidades de crecimiento relativas de las fases implicadas.

Una explicación global de todos los fenómenos que han sido observados en las secuencias de cristalización requeriría un conocimiento profundo de los procesos de transporte e incorporación de unidades de crecimiento a los núcleos críticos. Actualmente es escasa la información existente sobre las reacciones de solvatación y desolvatación de iones, así como sobre las velocidades de difusión iónica (Chernov, 1984). Todo ello convierte a la previsión de las secuencias de cristalización aquí estudiadas en un clásico problema de "caja negra". Así, aunque las variables de entrada son conocidas (concentraciones iniciales de soluto, porcentaje de metanol intersticial, etc.), la evolución general del sistema depende de procesos en buena parte desconocidos. Sin embargo, existen factores cuya influencia sobre la conducta de nucleación de las fases sólidas posibles en cada sistema ternario es evidente. Entre ellos cabe destacar los parámetros que condicionan la velocidad de nucleación a partir de una solución sobresaturada.

Como se vio en el apartado 3.4.2. el factor preexponencial de la ecuación de la velocidad de nucleación resulta especialmente determinante cuando el proceso de precipitación está controlado por las condiciones de transporte de las unidades de crecimiento. Dentro de este factor preexponencial, uno de los parámetros de mayor importancia es N_O , es decir, la concentración de monómeros en la solución. Lógicamente, N_O será un parámetro de control tanto más importante cuanto menor sea la solubilidad de la sustancia que va a ser cristalizada. Los sulfatos objeto de este estudio altamente solubles en agua, con lo que cabría esperar que N_O no jugara un papel decisivo en el proceso de nucleación. Sin embargo, en los experimentos realizados, las concentraciones iniciales de las soluciones intersticiales fueron bajas. Además, el empleo de la técnica de cristalización por "drowning out" como forma de generar sobresaturación no modifica el número de monómeros por unidad de volumen de solución. Dada esa situación puede decirse que los sulfatos estudiados en este trabajo se comportan como compuestos de baja solubilidad.

Una forma sencilla de comprobar la influencia del parámetro N_O en la cinética de nucleación dentro de los tres sistemas ternarios estudiados consiste en comparar la concentración de monómeros de las dos fases que pueden formarse en cualesquiera de los invariantes. En dichos puntos invariantes, y desde el punto de vista termodinámico, la formación de los dos sulfatos posibles debe producirse simultáneamente. Sin embargo, la presencia de un mayor número de monómeros de una de las fases incrementa la probabilidad de llegada de unidades de crecimiento a la superficie de los núcleos críticos. Este hecho conduce a un aumento de su velocidad de nucleación y a su precipitación en primer lugar. Esta ventaja cinética será de mayor importancia cuanto mayor sea el porcentaje de metanol en la solución y ésta se encuentre más diluida.

Tomando como ejemplo la precipitación en el entorno de los invariantes c , dentro de los tres sistemas ternarios se observan las siguientes relaciones entre el número de monómeros por unidad de volumen correspondientes a las fases que pueden precipitar: $N_O^{\beta\text{-LiNaSO}_4} / N_O^{\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,87$; $N_O^{\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4} / N_O^{\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0,95$ y $N_O^{\beta^v\text{-LiRbSO}_4} / N_O^{\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,48$. Como puede apreciarse, en el caso de los compuestos pertenecientes a los sistemas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ existe una mayor concentración de monómeros de los sulfatos de tipo LiMSO_4 en comparación con la de los sulfatos hidratados $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. De forma diferente, cuando se comparan los valores de N_O para los compuestos $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ y $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se observa una relación muy próxima a la unidad. Estos resultados se encuentran de acuerdo con las experiencias descritas en e los apartados 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3. En dichas experiencias se observaban las inversiones secuenciales $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\beta\text{-LiNaSO}_4$ y $\beta^v\text{-LiRbSO}_4$ - $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y una secuencia normal para la precipitación de las fases $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ y $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Si bien el valor relativo de N_O parece jugar un papel importante en la cinética de nucleación de los sistemas estudiados, existen otros procesos dentro de las soluciones que pueden ser cinéticamente relevantes en lo que se refiere a la conducta de precipitación. Entre ellos destacan las reacciones de solvatación y asociación iónica (Rull, 1995; Rull y Sobrón 1994).

La presencia de iones en solución tiene un claro efecto sobre la estructura del agua, el cual afecta a la movilidad de sus moléculas y que depende del tipo de ión. A partir de esta idea, Samoilov (1965) propone una clasificación de los iones basada en la modificación que éstos producen en la energía de activación, E , para la autodifusión de las moléculas de agua. De forma general, puede afirmarse que los iones con carga múltiple (e.g. Mg^{2+} , Ca^{2+}) y los iones pequeños con carga sencilla (e.g. Li^+ , Na^+) implican una variación positiva de esta energía ($\Delta E > 0$), mientras que los iones de

gran tamaño (e.g. K^+ , Cs^+ , I^-) la reducen ($\Delta E < 0$). En el primer caso se habla de hidratación positiva y el segundo se describe como hidratación negativa, por analogía con el fenómeno de la viscosidad.

Generalmente, la influencia de los iones sobre la estructura de las soluciones se traduce en la modificación de la cinética de transferencia de masa en el medio de cristalización y, por tanto, en cambios en los procesos de migración de las unidades de crecimiento hacia los lugares activos de los núcleos críticos. Asimismo, las reacciones heterogéneas que tienen lugar sobre la superficie de dichos núcleos se ven afectadas por la interacción entre el solvente y las unidades de crecimiento (solvatación y desolvatación iónica). Todos estos factores determinan la capacidad de una determinada sustancia para formar soluciones sobresaturadas, así como su conducta de nucleación.

Desde el punto de vista de la hidratación los cationes implicados en la cristalización dentro de los tres sistemas M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O ($M = Na, Rb$ ó NH_4) muestran un comportamiento muy diferente. Así, el Li^+ y el Na^+ refuerzan la estructura del agua y se considera que tienen hidratación positiva y una movilidad relativamente baja. Por el contrario, los cationes de mayor tamaño como el Rb^+ y el NH_4^+ presentan hidratación negativa y una mayor movilidad en el seno de la solución intersticial del gel. Es indudable que estas diferencias influirán de forma decisiva en el desarrollo de las secuencias de cristalización dentro de los sistemas ternarios, máxime cuando la nucleación se produce en condiciones muy alejadas del equilibrio y en un medio de movilidad restringida. Así, las diferencias a escala microscópica en el transporte y en los procesos de solvatación de los cationes Na^+ , NH_4^+ y Rb^+ se verán amplificadas hasta el punto de condicionar las secuencias de nucleación. No obstante, la forma concreta en que esto tiene lugar requeriría un estudio profundo que se escapa a los objetivos de esta Tesis Doctoral.

5.3. Estudio morfológico.

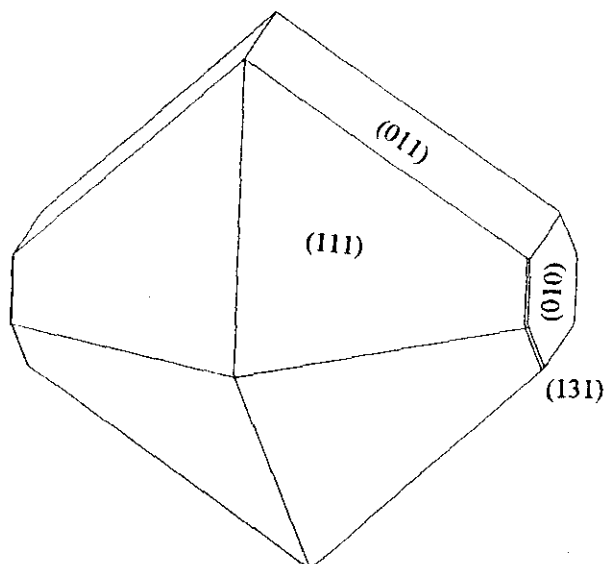
En este apartado se estudiarán las morfologías de los cristales obtenidos en las secuencias de cristalización por “drowning-out” en gel TMS dentro de los sistemas $M_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$ a 50 °C. En él se analizará la influencia que ejerce el medio de cristalización y la composición de la soluciones sobre el hábito cristalino. Como morfologías teóricas de referencia se han empleado las morfologías de Donnay-Harker. Únicamente para el β -LiNaSO₄ se ha considerado también la forma teórica de crecimiento según Hartman-Perdok (ver apartado 4.3.1.). Aunque en el capítulo 4 se han estudiado detalladamente las morfologías de los sulfatos dobles β -LiNaSO₄, β'' -LiNH₄SO₄ y β^V -LiRbSO₄ en este apartado se volverá a hacer referencia a ellas, teniendo esta vez en cuenta las modificaciones morfológicas derivadas del carácter no equimolar de la solución intersticial del gel, así como de las relaciones cristalográficas con otras fases (epitaxias, transformaciones, etc.).

5.3.1 Sistema $Na_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$

Cristales de Na_2SO_4 : El Na_2SO_4 cristaliza en el sistema rómbico, con grupo espacial Fddd, cuyas condiciones de extinción són: $hkl: h+k, h+l = 2n; 0kl: k+l = 4n; h0l: h+l = 4n; hk0: h+k = 4n, h00: h = 4n; 0k0: k = 4n; 00l: l = 4n$. La celda unidad contiene 8 moléculas y sus parámetros de red son $a_0 = 5,863 \text{ \AA}$, $b_0 = 12,304 \text{ \AA}$ y $c_0 = 9,821 \text{ \AA}$ (Wyckoff, 1965). En la tabla 5.4 se muestran las diez caras más importantes del Na_2SO_4 según el método de Donnay-Harker (1937). La morfología teórica generada a partir de esta tabla aparece en la figura 5.4. Como puede verse, la morfología de Donnay-Harker está claramente dominada por la bipirámide rómbica $\{111\}$, apareciendo el prisma $\{011\}$ y el pinacoide $\{010\}$ como formas menores. El predominio de la bipirámide $\{111\}$ se debe al alto valor de su densidad reticular con respecto las formas que le siguen.

Tabla 5.4. Orden de las formas cristalinas del Na_2SO_4 según Donnay-Harker

| Formas | Índices | Área reticular (\AA^2) |
|------------|---------|-----------------------------------|
| Bipirámide | 111 | 151,994 |
| Prisma | 022 | 184,542 |
| Bipirámide | 131 | 222,843 |
| Pinacoide | 040 | 230,262 |
| Bipirámide | 113 | 254,484 |
| Prisma | 220 | 267,656 |
| Prisma | 202 | 281,431 |
| Pinacoide | 004 | 288,546 |
| Bipirámide | 133 | 302,171 |
| Bipirámide | 222 | 303,988 |

Fig. 5.4. Morfología del Na_2SO_4 según Donnay-Harker.

En las experiencias realizadas las morfologías de crecimiento del Na_2SO_4 están dominadas por las caras de bipirámide $\{111\}$, apareciendo en ocasiones, aunque con escaso desarrollo, las formas de prisma $\{110\}$ y $\{130\}$ y la forma de pinacoide $\{010\}$. Todas estas formas, a excepción del prisma $\{130\}$, corresponden a formas consideradas importantes por el método de Donnay-Harker.

Durante el proceso de crecimiento de los cristales de Na_2SO_4 no se ha observado ninguna evolución morfológica relevante. Las formas bipiramidales $\{111\}$ permanecen constantes en el tiempo sin sufrir apenas modificaciones. Tampoco se ha apreciado evolución a lo largo del tubo de crecimiento, con la excepción de un mayor grado de agregación de los cristales en la región más próxima a la interfase gel-metanol. La figura 5.5 muestra un típico agregado de cristales de Na_2SO_4 dominados por la bipirámide $\{111\}$. La presencia de cantidades crecientes de litio en la solución intersticial de partida no parece ejercer ningún efecto apreciable sobre la morfología.

Por otra parte, los cristales de Na_2SO_4 que reemplazan a los cristales prismáticos de $\beta\text{-LiNaSO}_4$ durante la transformación topotáctica $\beta\text{-LiNaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ exhiben también como forma prácticamente única la bipirámide $\{111\}$, ligeramente modificada por el prisma $\{011\}$. El resultado final es un agregado de Na_2SO_4 en el que apenas se distinguen individuos aislados.

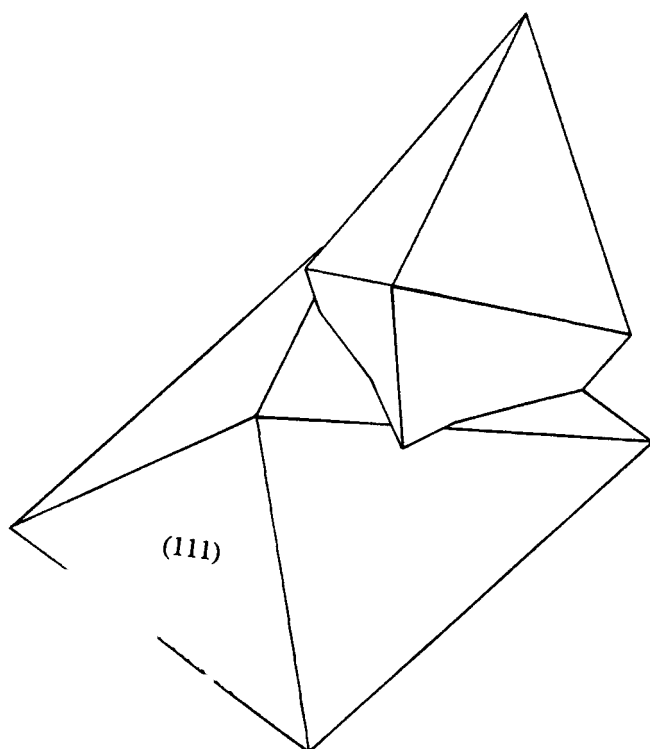
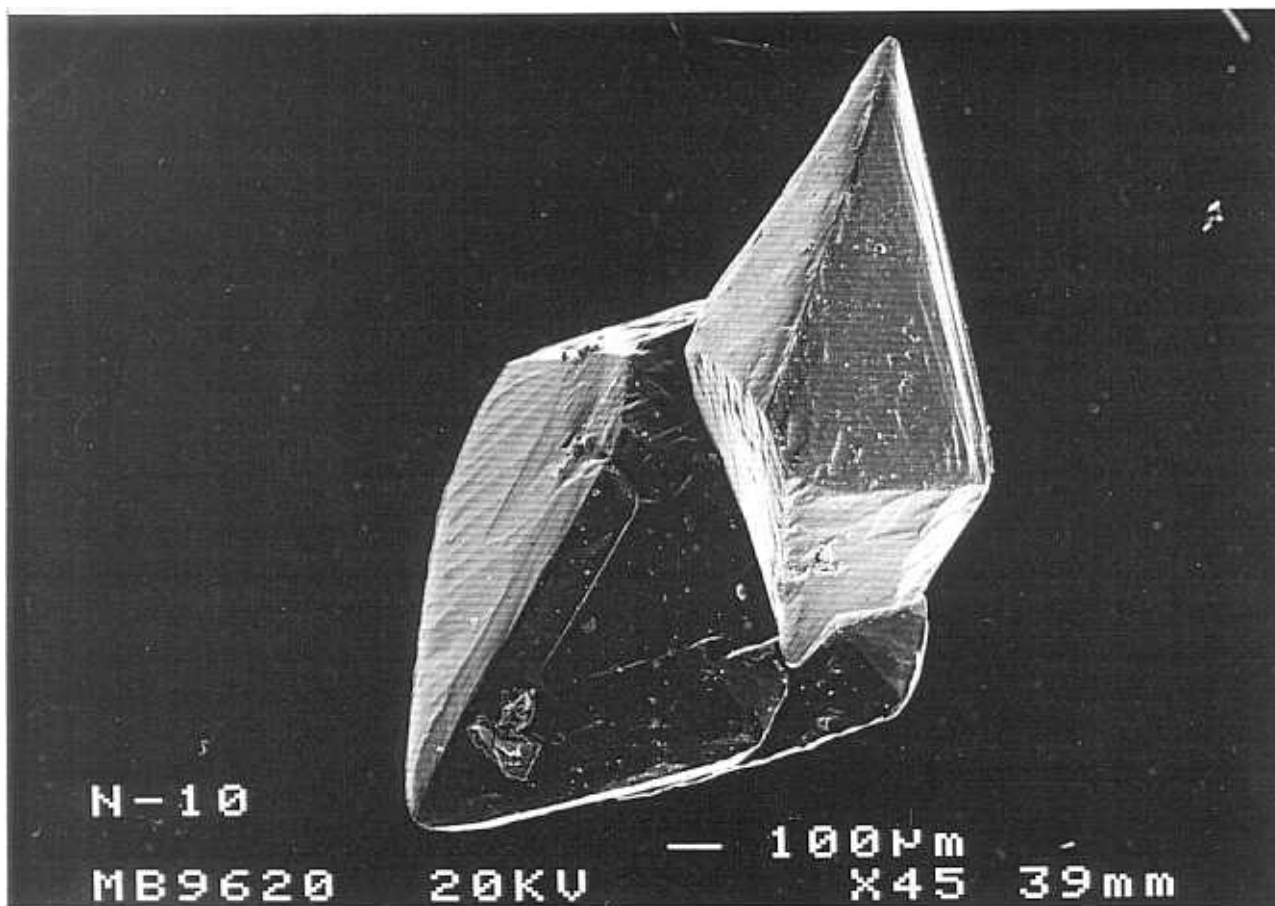


Fig. 5.5. (a) Agregado de cristales de Na_2SO_4 . (b) Esquema de la morfología

Cristales de β -LiNaSO₄ : Las morfologías de crecimiento finales están definidas por formas trigonales $\{11\bar{2}0\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ y $\{2\bar{1}\bar{1}2\}$ más o menos modificadas por formas hexagonales $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}2\}$ y $\{10\bar{1}1\}$. Todos los cristales observados se encuentran maclados sobre (0001), pudiendo también estar presente esta cara en la morfología (ver apartado 4.3.1). Sin embargo, el desarrollo relativo que alcanzan estas formas depende de las condiciones de crecimiento. En especial influye la relación molar $[\text{Na}_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4]$ en la solución inicial y la evolución de la sobresaturación en el sistema. Cuanto menor es esta relación los cristales de β -LiNaSO₄ son más alargados según [001] y presentan morfologías más esqueléticas e imperfectas. La figura 5.6 muestra un cristal de β -LiNaSO₄ correspondiente a los primeros estadios del crecimiento, para los cuales los valores de sobresaturación son elevados. Las morfologías están dominadas por caras de prisma trigonal y los cristales presentan terminaciones huecas, superficies rugosas y un aspecto lechoso debido a una alta concentración de inclusiones fluidas. Cuando el crecimiento se prolonga un tiempo suficientemente largo, los huecos se rellenan y pueden desarrollarse formas piramidales que cierran los cristales.

La nucleación epitaxial de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la cual tiene lugar para un amplio rango de composiciones de partida, tiene como consecuencia la modificación de las caras de tipo $\{hk0\}$ del β -LiNaSO₄. Especialmente patente resulta el distinto desarrollo que las caras $(11\bar{2}0)$ del β -LiNaSO₄ presentan a un lado y a otro de los cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ desarrollados sobre sus superficies. Este fenómeno evidencia el "envenenamiento" de las posiciones de crecimiento en dichas caras y será tratado en el apartado siguiente.

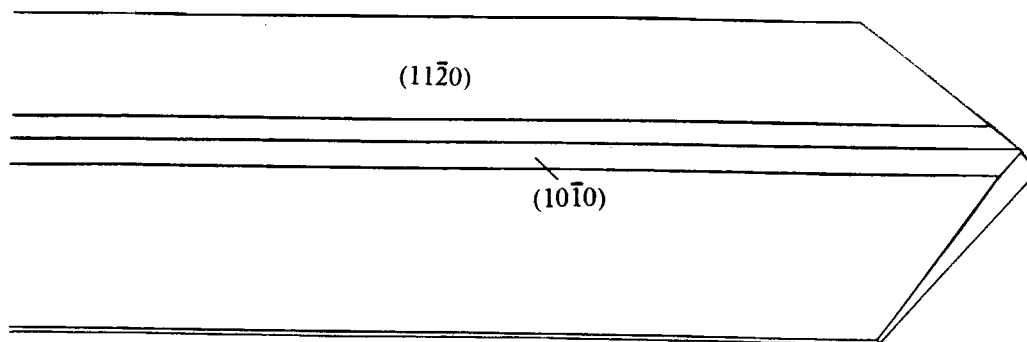
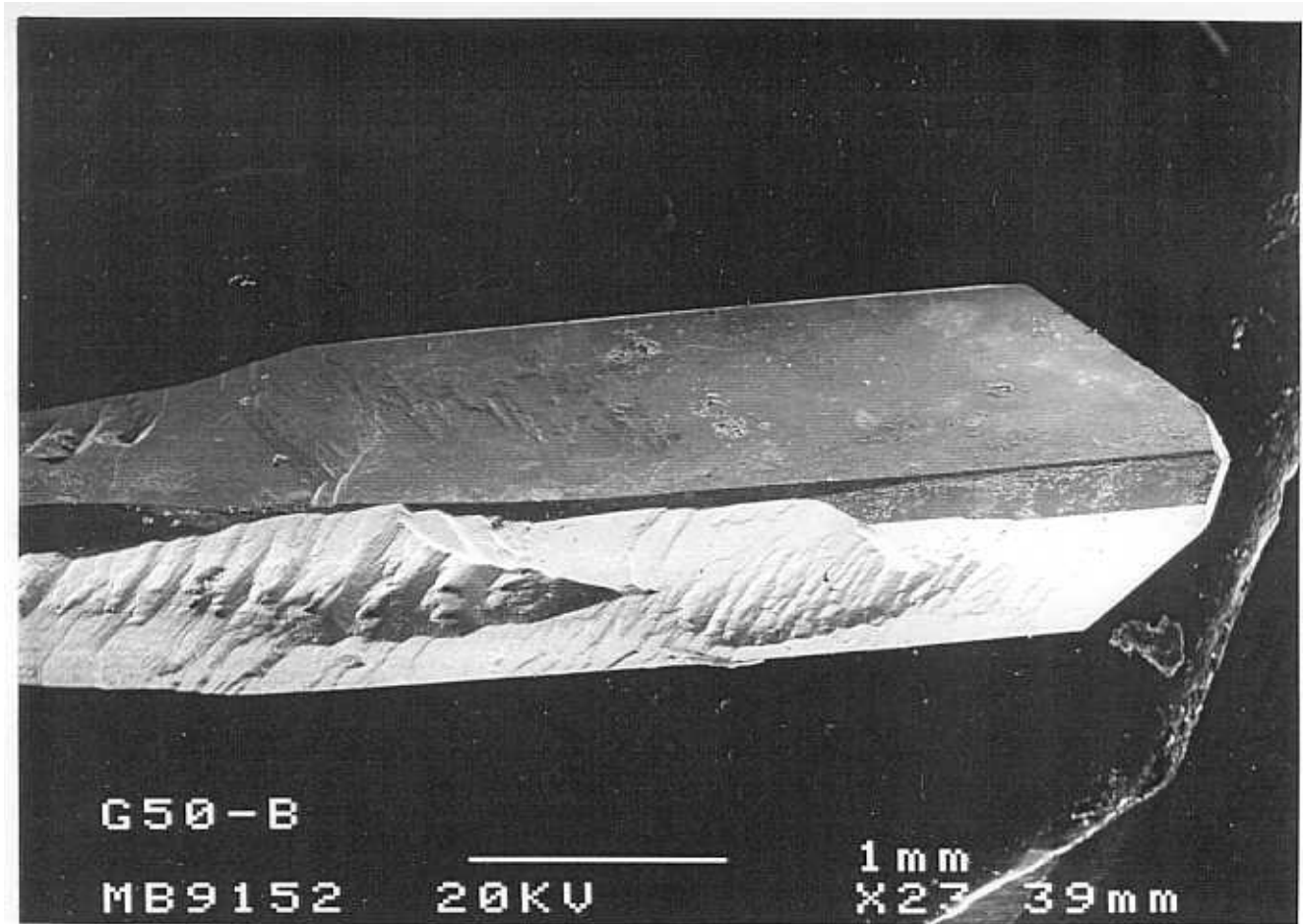


Fig.5.6. (a) Cristal esquelético de β -LiNaSO₄. (b) Esquema de la morfología.

Cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: El $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristaliza en el grupo espacial $P2_1$, siendo la única condición de extinción general la siguiente: $0k0: k = 2n$. La celda unidad contiene dos moléculas y los parámetros de red son $a_0 = 5,451 \text{ \AA}$, $b_0 = 4,8707 \text{ \AA}$, $c_0 = 8,1750 \text{ \AA}$ y $\beta = 107^\circ 14'$. (Wyckoff, 1965). El orden de prelación según el método de Donnay-Harker es el que aparece en la tabla 5.5. y la morfología teórica la que se muestra en la figura 5.7.

Tabla 5.5. Orden de las formas cristalinas del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, según Donnay-Harker.

| Formas | Índices | Área reticular (\AA^2) |
|------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Pinacoide | 001 | 26,554 |
| Pinacoide | 100 | 39,179 |
| Pinacoide | $10\bar{1}$ | 40,793 |
| Esfenoides | 011 y $0\bar{1}1$ | 50,171 |
| Pinacoide | 101 | 54,010 |
| Pinacoide | $10\bar{2}$ | 56,151 |
| Esfenoides | 110 y $1\bar{1}0$ | 58,288 |
| Esfenoides | $11\bar{1}$ y $1\bar{1}\bar{1}$ | 58,958 |
| Esfenoides | 012 y $0\bar{1}2$ | 68,062 |

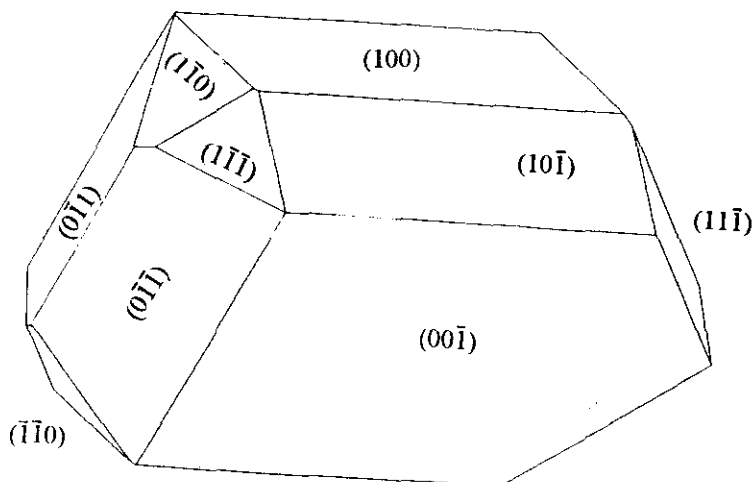


Fig. 5.7. Morfología del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ según Donnay-Harker.

El hábito de los cristales obtenidos en las experiencias de crecimiento es poliédrico y ligeramente alargado según [010]. En todos los ejemplares observados las formas que muestran un mayor desarrollo son $\{100\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{011\}$ y $\{0\bar{1}1\}$. En ocasiones, también se pueden encontrar las formas de pinacoide $\{001\}$ y $\{101\}$, así como los esfenoides $\{11\bar{1}\}$ y $\{1\bar{1}\bar{1}\}$. Todas estas formas corresponden a planos de alta densidad reticular y ocupan los primeros lugares en el orden de prelación de Donnay-Harker.

En la figura 5.8 aparece un cristal poliédrico de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que ha crecido sobre las caras de un cristal de $\beta\text{-LiNaSO}_4$, y cuya morfología es similar a la morfología teórica según Donnay-Harker. Aunque en las experiencias de crecimiento realizadas en el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ la mayoría de los cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crecen sobre la superficie del $\beta\text{-LiNaSO}_4$, existe un pequeño porcentaje de individuos que nuclean homogéneamente y crecen libremente en el seno del gel. Dichos cristales no muestran, sin embargo, diferencias morfológicas importantes con respecto a los individuos que se encuentran sobre las caras del $\beta\text{-LiNaSO}_4$. Únicamente, cuando dos cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que crecen en caras contiguas de un cristal prismático de $\beta\text{-LiNaSO}_4$ entran en contacto se produce una alteración morfológica que puede ser interpretada como una "macla" inducida por un elemento de simetría del substrato (ver apartado 5.4.1.)

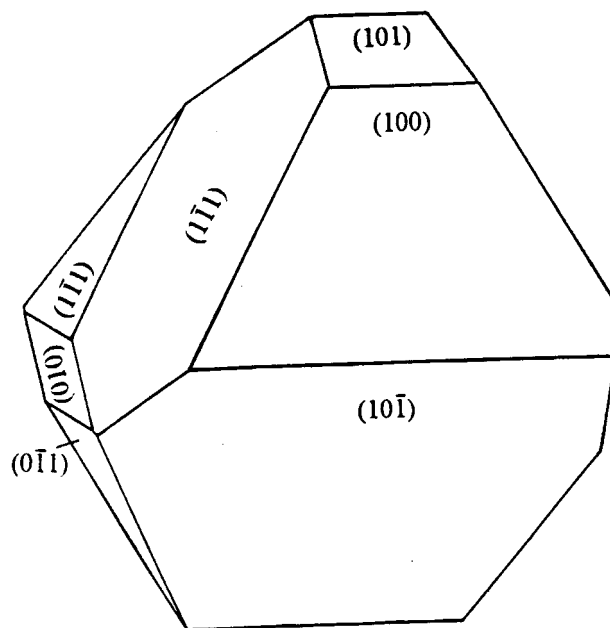
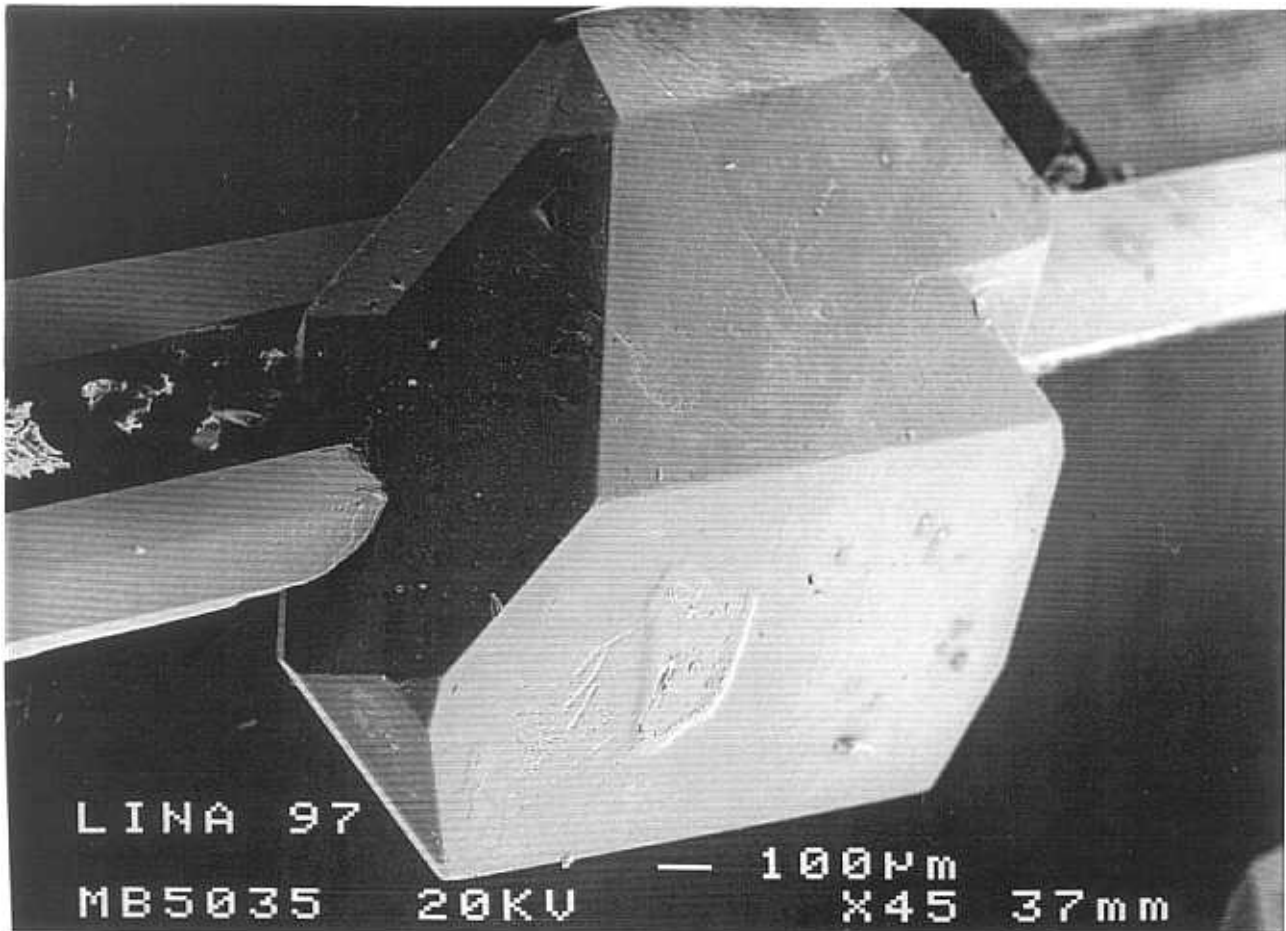


Fig. 5.8 (a) Cristales poliédricos de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crecidos sobre el compuesto $\beta\text{-LiNaSO}_4$ y (b) Esquema de la morfología.

5.3.2. Sistema $(NH_4)_2SO_4-Li_2SO_4-H_2O$

Cristales de $(NH_4)_2SO_4$: El $(NH_4)_2SO_4$ cristaliza en el grupo espacial rómbico Pcmn. Las condiciones de extinción para este grupo espacial son: $h00: h = 2n$; $0k0 = k = 2n$; $00l: l = 2n$; $hk0 = h + k = 2n$; $0kl: l = 2n$. La celda unidad contiene 4 moléculas y sus dimensiones son: $a_0 = 10,636 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,993 \text{ \AA}$ y $c_0 = 7,782 \text{ \AA}$ (Wyckoff, 1965). La caras de mayor importancia y la morfología teórica según Donnay-Harker se muestran en la tabla 5.6 y la figura 5.9., respectivamente.

Tabla 5.6. Orden de las formas cristalinas del $(NH_4)_2SO_4$ según Donnay-Harker.

| Formas | Índices | Área reticular (\AA^2) |
|------------|---------|-----------------------------------|
| Prisma | 101 | 78,98 |
| Pinacoide | 200 | 93,27 |
| Prisma | 110 | 95,01 |
| Prisma | 201 | 112,97 |
| Bipirámide | 111 | 114,41 |
| Pinacoide | 002 | 127,48 |
| Prisma | 102 | 135,74 |
| Bipirámide | 211 | 140,05 |
| Prisma | 012 | 151,10 |
| Prisma | 301 | 153,75 |

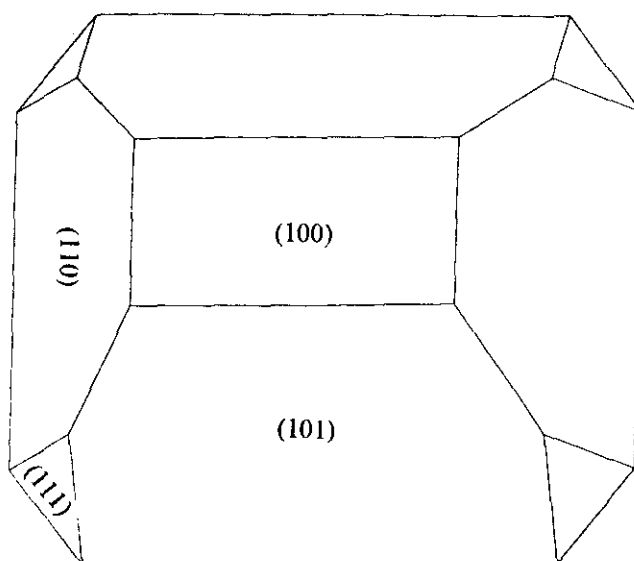


Fig. 5.9. Morfología de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ según Donnay- Harker

Como se puede apreciar, la morfología teórica está definida por las formas $\{101\}$, $\{110\}$ y $\{100\}$, apareciendo además como forma menor la bipirámide $\{111\}$. De igual modo, el hábito de los cristales obtenidos en los experimentos realizados está definido por los prismas $\{101\}$ y $\{110\}$, y el pinacoide $\{100\}$, apareciendo como formas menores la bipirámide rómbica $\{111\}$ y en ocasiones el pinacoide basal $\{001\}$. Con frecuencia la forma $\{100\}$ tiene un desarrollo predominante un desarrollo predominante sobre el resto.

La figura 5.10. muestra un cristal de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con su característico hábito tabular. La morfología de los cristales es siempre bastante próxima a la morfología teórica que genera el método de Donnay-Harker, incluso cuando se trata de cristales crecidos sobre un sustrato de $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$.

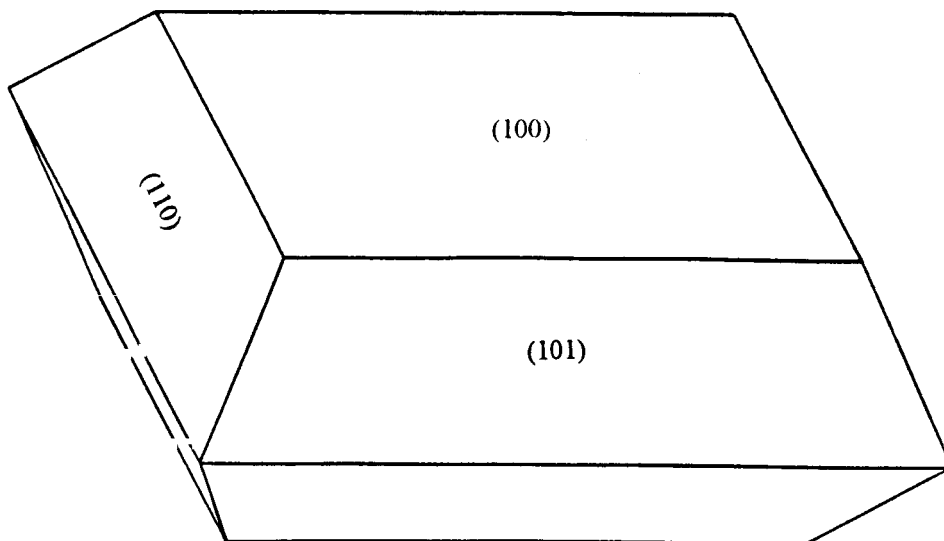
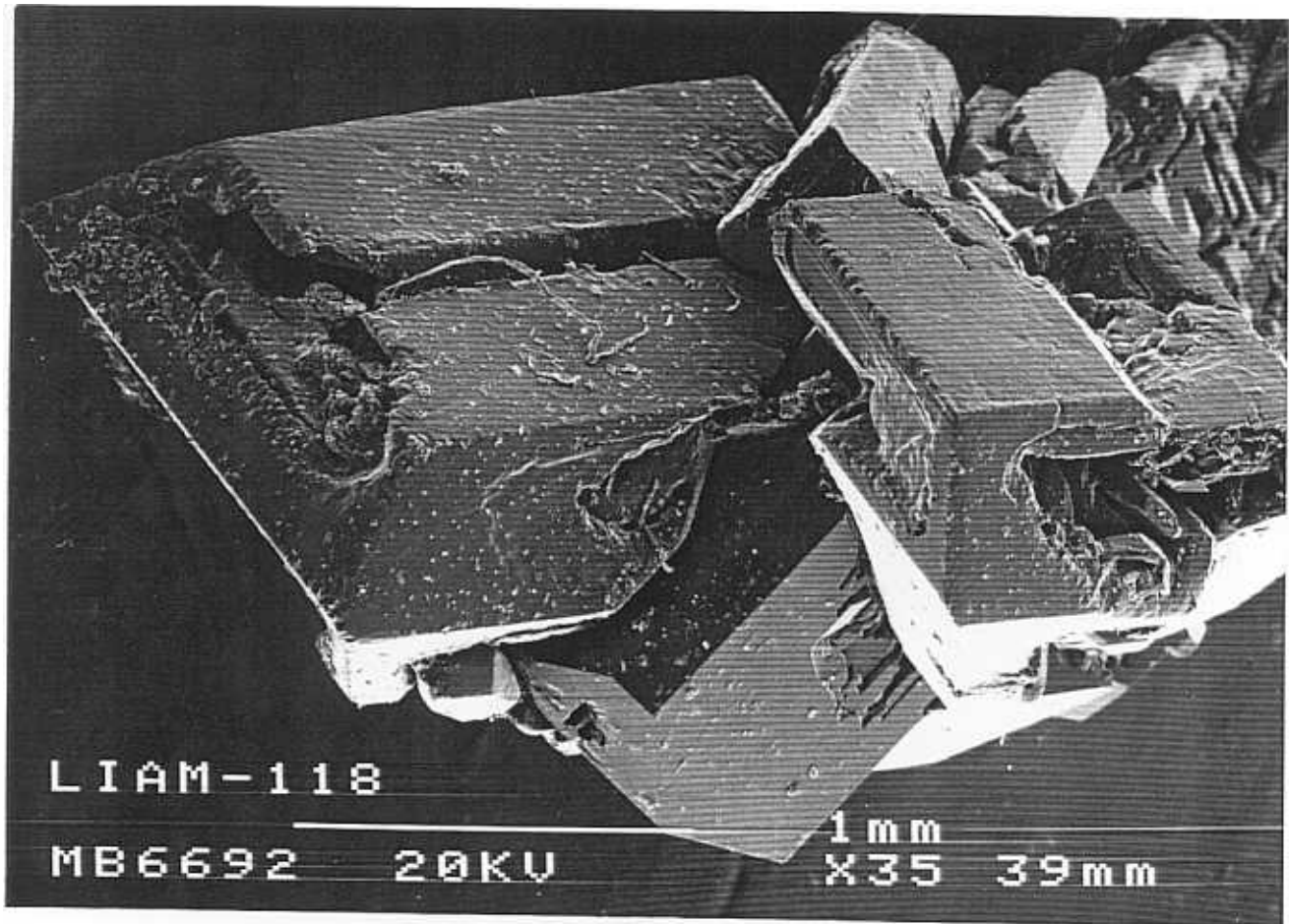


Fig. 5.10. (a) Cristal de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. (b) Esquema de la morfología

Cristales de $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$: La cristalización de esta fase comienza con la formación de dendritas con terminación parabólica, como consecuencia de los elevados niveles de sobresaturación inicial. El posterior descenso de la sobresaturación debido al crecimiento permite el desarrollo de morfologías definidas por el prisma $\{011\}$ y el pinacoide $\{010\}$, más o menos alargadas según $[100]$. Las caras de terminación son siempre $\{111\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{110\}$ y $\{\bar{1}10\}$ (ver apartado 4.3.2). Cuando los cristales de $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ tienen en su superficie sobrecrecimientos orientados de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se observan alteraciones morfológicas en el sustrato, las cuales consisten fundamentalmente en el estrangulamiento de las formas de tipo $\{0kl\}$ (ver apartado 5.4.2)

Cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$: El hábito de los cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ difiere completamente del observado en el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. En el sistema $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ no aparecen las características morfologías poliédricas definidas por la combinación de un gran número de formas, sino que el $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ cristaliza dando lugar a agregados irregulares con muestras evidentes de crecimientos cuarteados (split growth), tal y como se muestra en la figura 5.11.. Con frecuencia, estos agregados se desarrollan sobre planos de macla de cristales de $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ nucleados previamente. De manera inversa, cuando el $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ es la primera fase en nuclear, ésta sirve de sustrato para la nucleación heterogénea de cristales poliédricos de $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$.

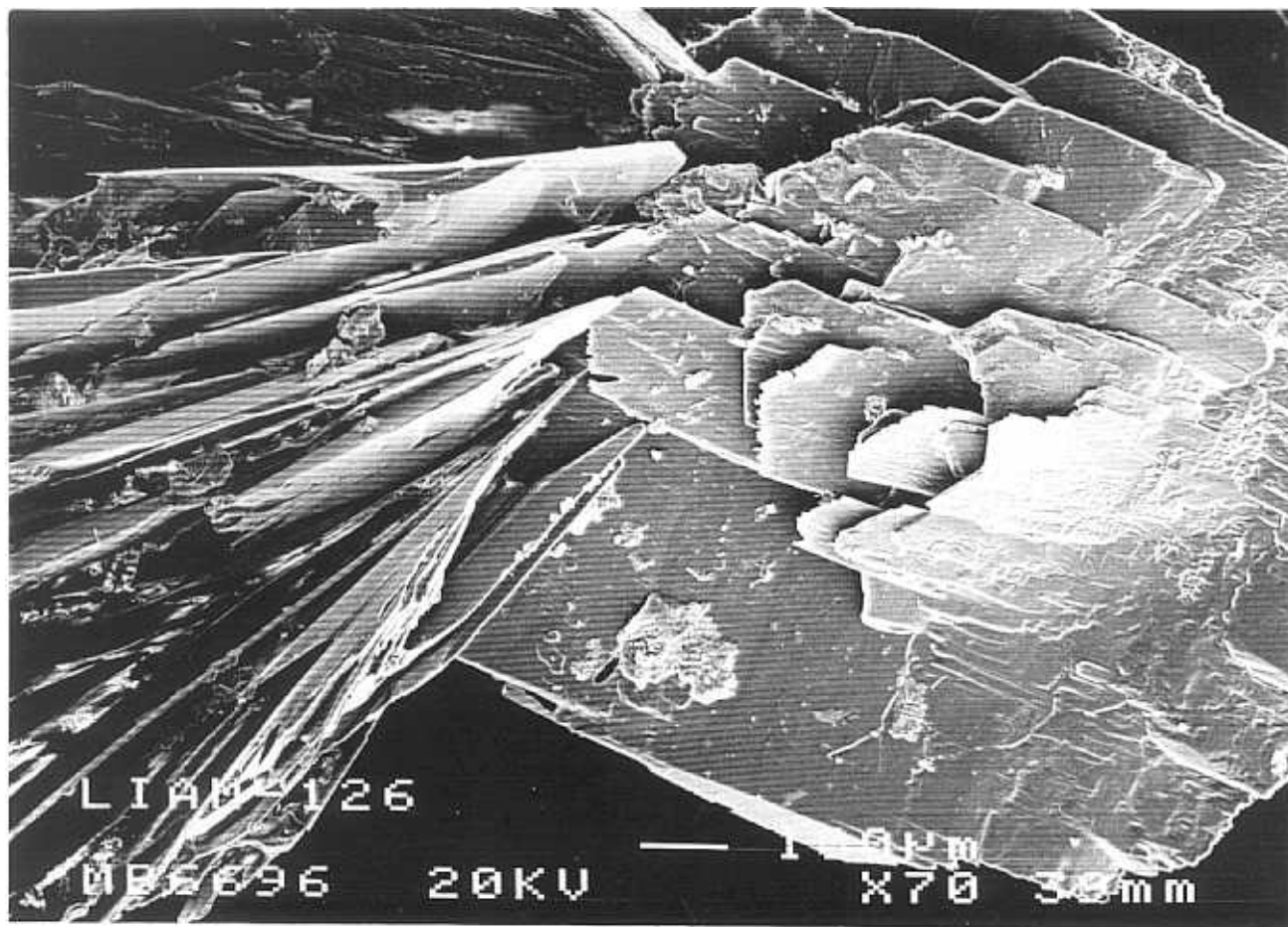


Fig. 5.11. Crecimiento cuarteado de cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5.3.3. Sistema $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Cristales de Rb_2SO_4 : Los cristales de Rb_2SO_4 pertenecen al grupo espacial Pcmn (las condiciones de extinción generales son: $h00: h = 2n$; $0k0 = k = 2n$; $00l: l = 2n$; $hk0 = h + k = 2n$; $0kl: l = 2n$) con parámetros de red $a_0 = 10,416\text{\AA}$, $b_0 = 5,965\text{\AA}$ y $c_0 = 7,801\text{\AA}$. Las diez primeras formas del Rb_2SO_4 según el método de Donnay-Harker aparecen en la tabla 5.7, siendo la morfología teórica para este compuesto la de la figura 5.12.

Tabla 5.7. Orden de las formas cristalinas del Rb_2SO_4 según Donnay-Harker.

| Formas | Índices | Área reticular (Å^2) |
|------------|---------|---------------------------------|
| Prisma | 101 | 77,62 |
| Pinacoide | 001 | 93,06 |
| Prisma | 011 | 93,63 |
| Prisma | 102 | 111,90 |
| Bipirámide | 111 | 112,37 |
| Pinacoide | 100 | 124,26 |
| Prisma | 201 | 132,68 |
| Bipirámide | 112 | 138,26 |
| Prisma | 210 | 148,47 |
| Prisma | 103 | 152,80 |

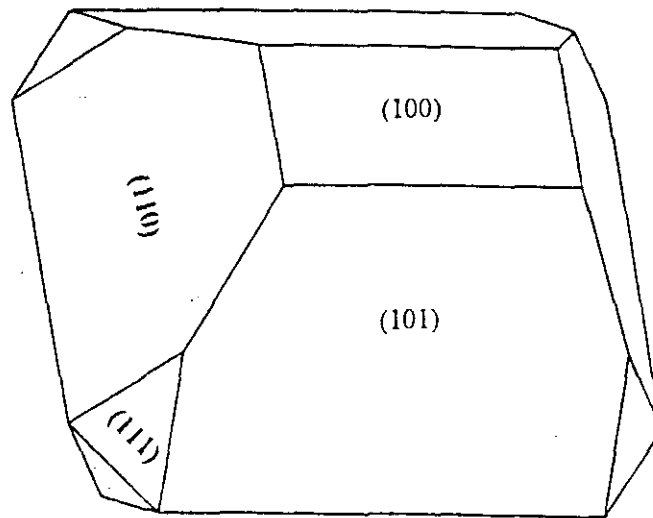


Fig. 5.12. Morfología del Rb_2SO_4 según Donnay-Harker.

La morfología teórica de Donnay-Harker del Rb_2SO_4 está claramente dominada por las tres formas de mayor densidad reticular, apareciendo la bipirámide $\{111\}$ como forma menor. En contraste, los cristales observados en las experiencias de crecimiento presentan una mayor complejidad morfológica. Así, además de las tres formas predominantes en el hábito de Donnay-Harker, el Rb_2SO_4 presenta un cierto número de formas menores, cuyo desarrollo relativo confiere a sus cristales una amplia variedad de hábitos. Dicha variedad se observa también en los cristales de Rb_2SO_4 que crecen sobre un mismo substrato de $\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$, poniendo de manifiesto la importancia que las condiciones locales tienen sobre el desarrollo de la morfología del sobrecrecimiento. En la figura 5.13 se muestra una de las morfologías prismáticas del Rb_2SO_4 más frecuente.

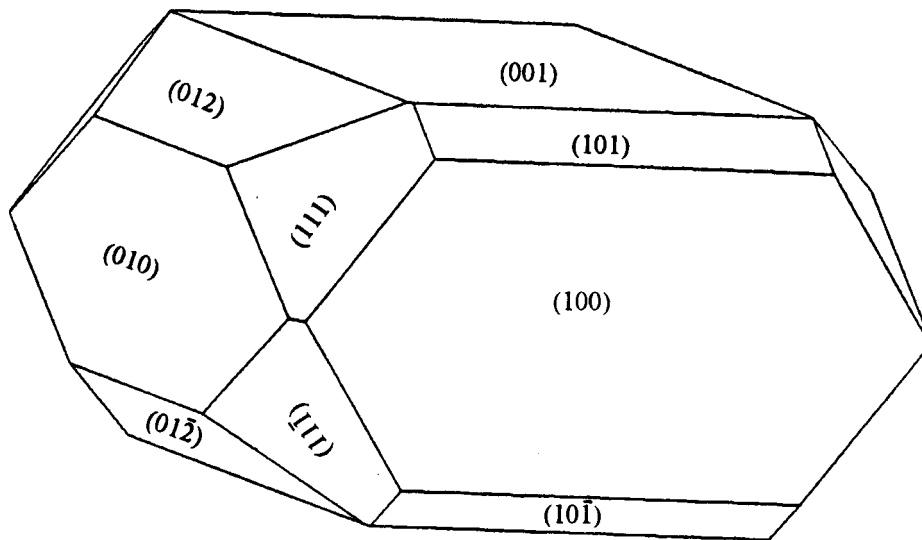


Fig. 5.13. (a) Cristal prismático de Rb_2SO_4 . (b) Esquema de la morfología

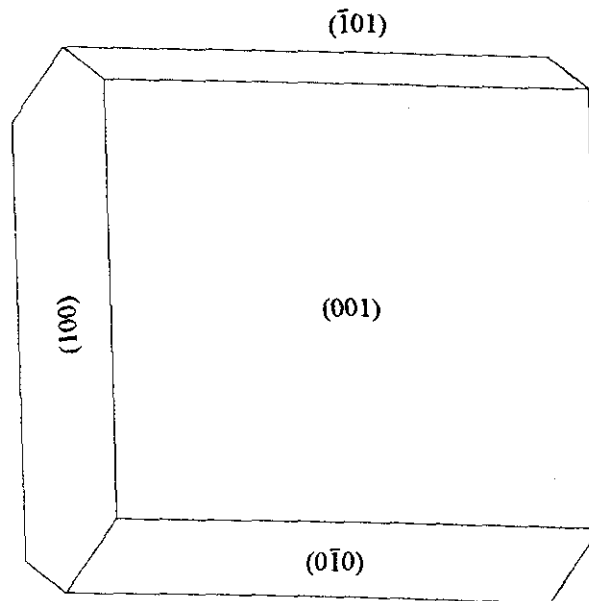
Cristales de β^V -LiRbSO₄: La morfología de los cristales de β^V -LiRbSO₄ consiste, independientemente de la relación [Rb₂SO₄]/[Li₂SO₄] de la solución intersticial de partida, en las complicadas combinaciones de maclas tratadas en el apartado 4.3.3. Sin embargo, parece existir cierta correlación entre el contenido en litio de la solución inicial y el número de individuos que forman las maclas polisintéticas. Así, soluciones de partida con relaciones iniciales [Rb₂SO₄]/[Li₂SO₄] mayores conducen a la formación de maclas polisintéticas con un mayor número de individuos.

Por otra parte, a diferencia de lo que ocurría en el caso de los compuestos β -LiNaSO₄, β^V -LiNH₄SO₄, la nucleación heterogénea de cristales de Rb₂SO₄ sobre los hábitos maclados del β^V -LiRbSO₄ no modifica de manera substancial la morfología del sustrato.

Cristales de RbLi₃(SO₄)₂·H₂O: El RbLi₃(SO₄)₂·H₂O cristaliza en el grupo espacial triclinico P1 con parámetros de red $a_0 = 5,1356 \text{ \AA}$, $b_0 = 4,9853 \text{ \AA}$, $c_0 = 8,2712 \text{ \AA}$. $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105,729^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Las caras más importantes según la ley de Donnay-Harker y la morfología teórica se muestran en la tabla 5.8 y la figura 5.14.

Tabla 5.8. Orden de las formas cristalinas del Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O según Donnay-Harker.

| Formas | Índices | Área reticular (Å ²) |
|--------|---|----------------------------------|
| Pedión | 001 y 00 $\bar{1}$ | 25,60 |
| Pedión | 010 y 0 $\bar{1}$ 0 | 40,89 |
| Pedión | 100 y $\bar{1}$ 00 | 41,23 |
| Pedión | 10 $\bar{1}$ y $\bar{1}$ 01 | 42,23 |
| Pedión | 011, 0 $\bar{1}$ $\bar{1}$, 01 $\bar{1}$ y 0 $\bar{1}$ 1 | 48,24 |
| Pedión | 002 y 00 $\bar{2}$ | 51,20 |
| Pedión | 101 y $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ | 54,11 |
| Pedión | 10 $\bar{2}$ y $\bar{1}$ 02 | 56,37 |
| Pedión | 1 $\bar{1}$ 0 y $\bar{1}$ 10 | 58,07 |
| Pedión | 110 y $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0 | 58,78 |

5.14. Morfología del $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ según Donnay-Harker

Como puede observarse, la morfología de Donnay-Harker para el compuesto $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es tabular y definida por los pediones (001) , $(00\bar{1})$, con $\{010\}$, $\{0\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{100\}$ y $\{\bar{1}00\}$ como caras laterales. De forma análoga, los cristales de $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtenidos experimentalmente presentan morfologías tabulares (ver fig. 5.15), producto de la combinación de los pediones (100) , $(\bar{1}00)$, (010) , $(0\bar{1}0)$, (001) , $(00\bar{1})$, $(10\bar{1})$, $(\bar{1}01)$ y $(\bar{1}0\bar{1})$. La elevada sobresaturación que se alcanza en la interfase gel-metanol en los primeros estadios de la cristalización provoca el desarrollo de agregados desordenados de estos cristales tabulares. Tal como se muestra en la figura 5.15 el hábito de los individuos que conforman dichos agregados es prácticamente idéntico a la morfología teórica generada por el método de Donnay-Harker.

Por otro lado, los cristales de $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que se forman como consecuencia de la transformación $\beta^V\text{-LiRbSO}_4\text{-Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presentan morfologías más alargadas que las de los cristales nucleados de forma homogénea en

el seno del gel, siendo el resultado final de la transformación un agregado cristalino de aspecto esferulítico.

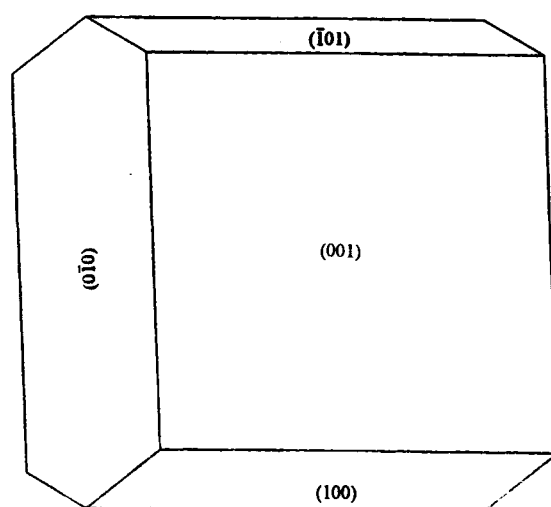
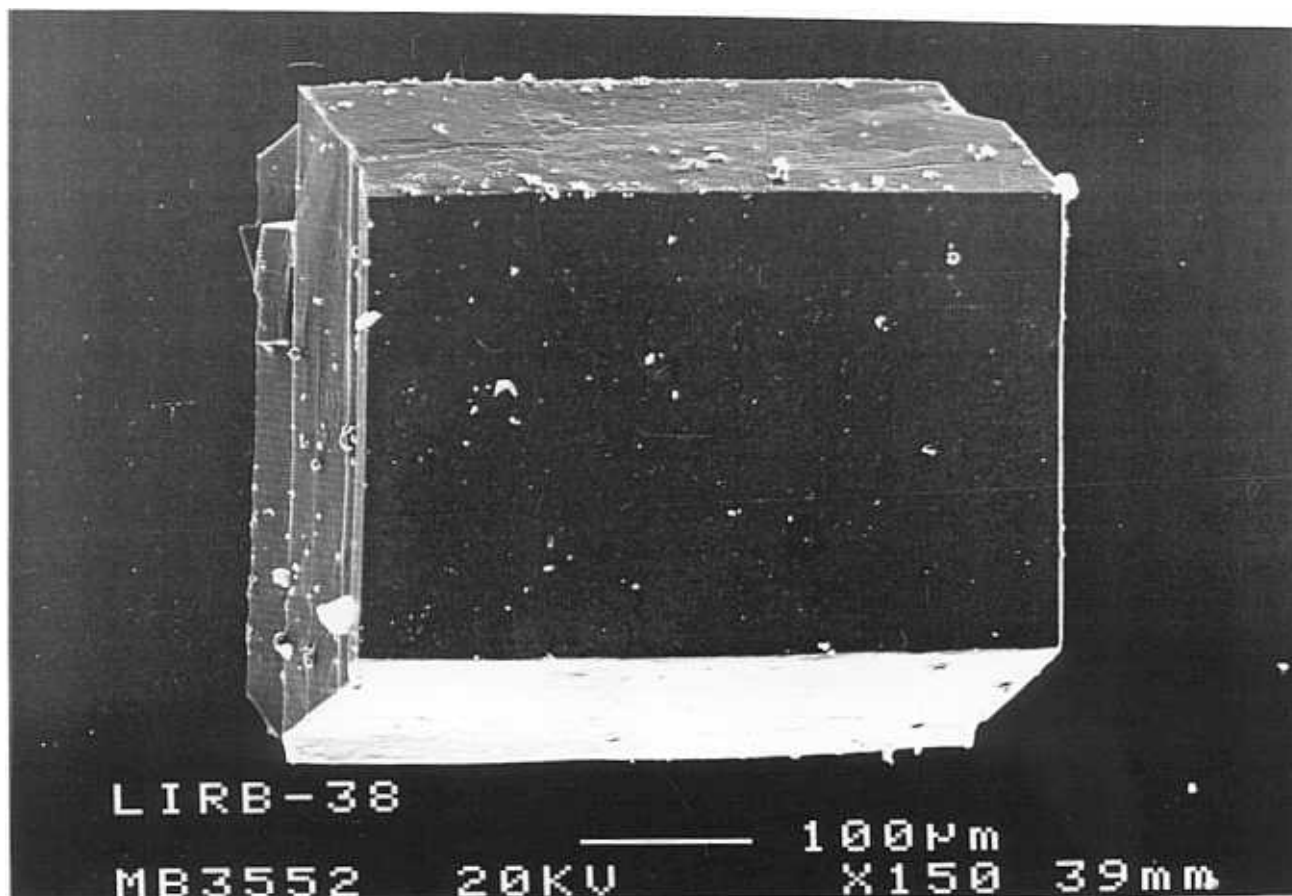


Fig. 5.15. a) Cristal tabular de $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. b) Esquema de la morfología.

5.4. Fenómenos de epitaxia

La cristalización orientada de una substancia sobre los cristales de otra es un fenómeno frecuente en la Naturaleza que recibe el nombre de epitaxia ($\epsilon\pi\tau\iota$ = sobre y $\tau\alpha\xi\iota\sigma$ = ordenamiento). Para que se produzca una epitaxia es preciso que exista una relación estructural entre las fases substrato y sobrecrecimiento. Dicha relación permite disminuir la energía de la interfase y condiciona la orientación relativa de las estructuras. (van der Merwe, 1975; Lonsdale, 1968)

En los tres sistemas estudiados se ha observado el desarrollo de crecimientos orientados que implican la cristalización de un sulfato doble de litio como substrato y un sulfato monocatónico como sobrecrecimiento. En todos los casos, las orientaciones relativas de los cristales han sido justificadas teniendo en cuenta las similitudes geométricas de las redes y los elementos estructurales compartidos. Lógicamente, se ha prestado especial atención a la distribución y orientación de los grupos SO_4^{2-} , los cuales constituyen la base estructural de todos los compuestos tratados. El grado de ajuste entre estructuras se ha evaluado a través del parámetro de desajuste $d = \Delta p/p_m$, donde Δp es la diferencia en valor absoluto entre los períodos de translación de las estructuras del substrato y del sobrecrecimiento a lo largo de las direcciones de coincidencia, y p_m es el menor de dichos parámetros. En ocasiones se han tomado múltiplos sencillos de los períodos de identidad con el fin de poder comparar la periodicidad de los grupos SO_4^{2-} orientados de forma similar.

5.4.1. Epitaxia $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\beta\text{-LiNaSO}_4$

Todas las secuencias de cristalización $\beta\text{-LiNaSO}_4$ - $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ observadas en los experimentos de crecimiento por drowning-out en gel TMS tienen como característica invariante el desarrollo de sobrecrecimientos orientados de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sobre $\beta\text{-LiNaSO}_4$. (Pina *et al.*, 1995)

Los cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (SLM) y de $\beta\text{-LiNaSO}_4$ (SSL) pertenecen a las clases no centrosimétricas 2 y 3m, respectivamente. El paralelismo de las direcciones polares $[010]_{\text{SLM}}$ y $[001]_{\text{SSL}}$ constituye la relación de epitaxia más evidente, sin que se hayan registrado en ningún caso sobrecrecimientos con orientación antiparalela de dichas direcciones. Los planos de contacto entre ambas fases pertenecen a las zonas de las direcciones polares, siendo la disposición del plano (101) del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sobre el $(11\bar{2}0)$ ó $(2\bar{1}\bar{1}0)$ del $\beta\text{-LiNaSO}_4$ lo más frecuente. La figura 5.16a muestra un cristal de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ orientado con respecto a las caras del substrato $\beta\text{-LiNaSO}_4$. Las relaciones cristalográficas de la epitaxia se ilustran en la figura 5.16b.

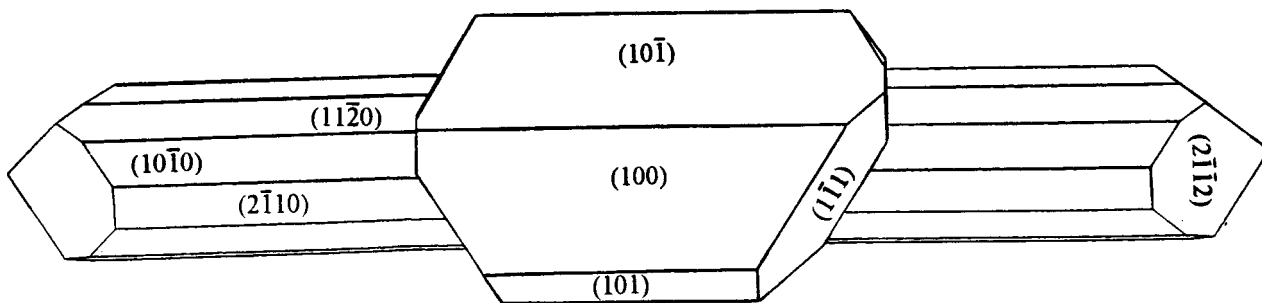
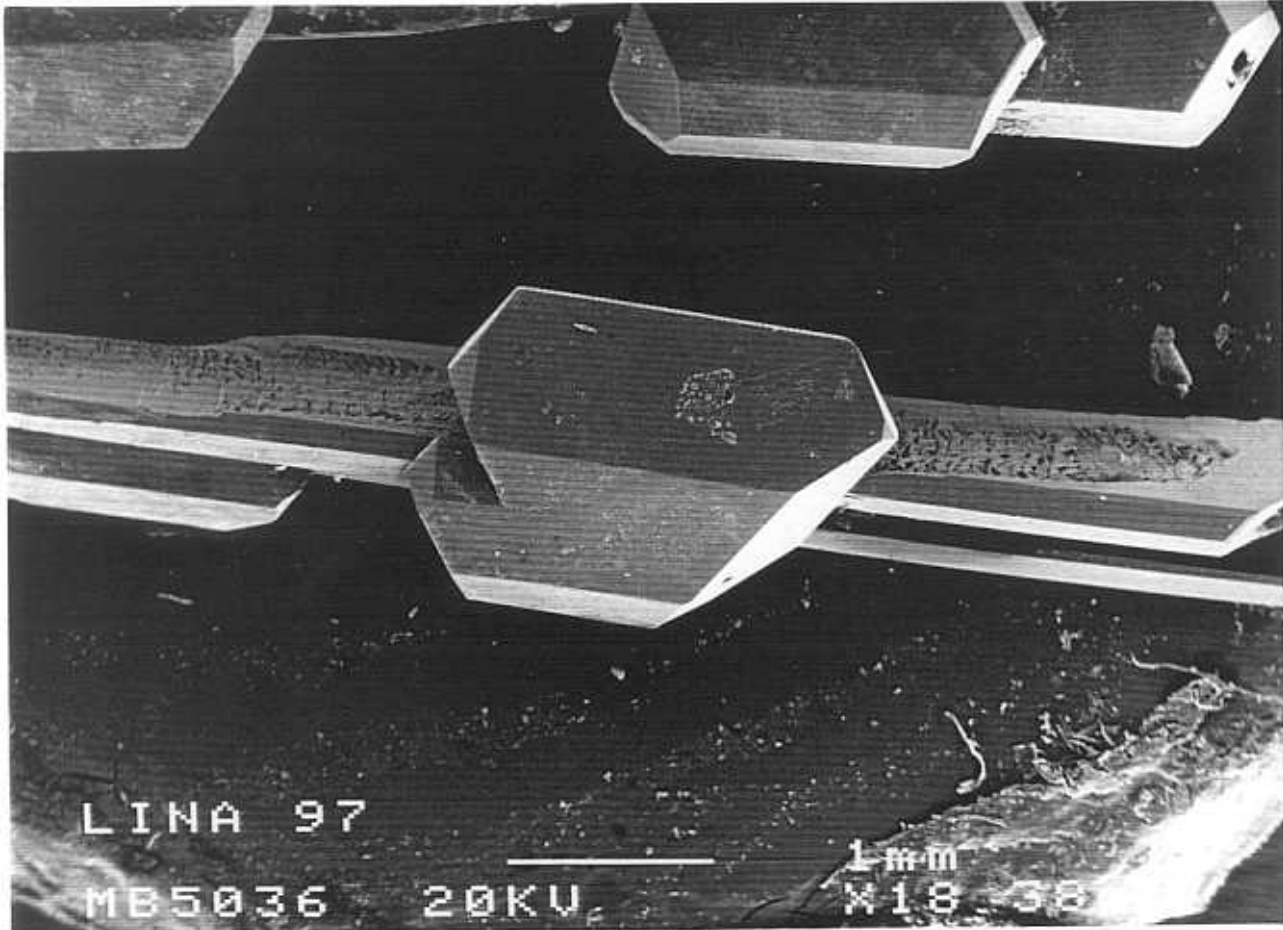


Fig 5.16 (a) Crecimiento epitaxial de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sobre $\beta\text{-LiNaSO}_4$. (b) Esquema tridimensional mostrando las relaciones cristalográficas de epitaxia.

Una vez que se han determinado las relaciones de epitaxia entre los cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y de $\beta\text{-LiNaSO}_4$, es preciso buscar las similitudes estructurales que justifiquen el fenómeno. Puesto que el paralelismo entre las direcciones $[010]_{\text{SLM}}$ y $[001]_{\text{SSL}}$ es la relación cristalográfica más llamativa en la epitaxia $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\beta\text{-LiNaSO}_4$, se comenzará la comparación de las estructuras tomando como punto de partida dichas direcciones. A lo largo de $[010]_{\text{SLM}}$ y $[001]_{\text{SSL}}$ se pueden observar cadenas de enlaces fuertes (PBCs) de tipo sulfato-catión-sulfato. En el caso de la estructura del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, todos los tetraedros de SO_4 de estas cadenas disponen sus ápices en la dirección $[010]$. Sin embargo, en la estructura del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y de $\beta\text{-LiNaSO}_4$ se pueden distinguir dos tipos de PBCs primitivos según la dirección $[001]$: uno con los ápices de los tetraedros de SO_4 apuntando hacia arriba y hacia abajo, y otro con todos los tetraedros apuntando hacia arriba. La figura 5.17 muestra las estructuras del $\beta\text{-LiNaSO}_4$ y de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, proyectadas sobre los planos de contacto más frecuentes, es decir, sobre $(101)_{\text{SLM}}$ y $(11\bar{2}0)_{\text{SSL}}$, respectivamente.

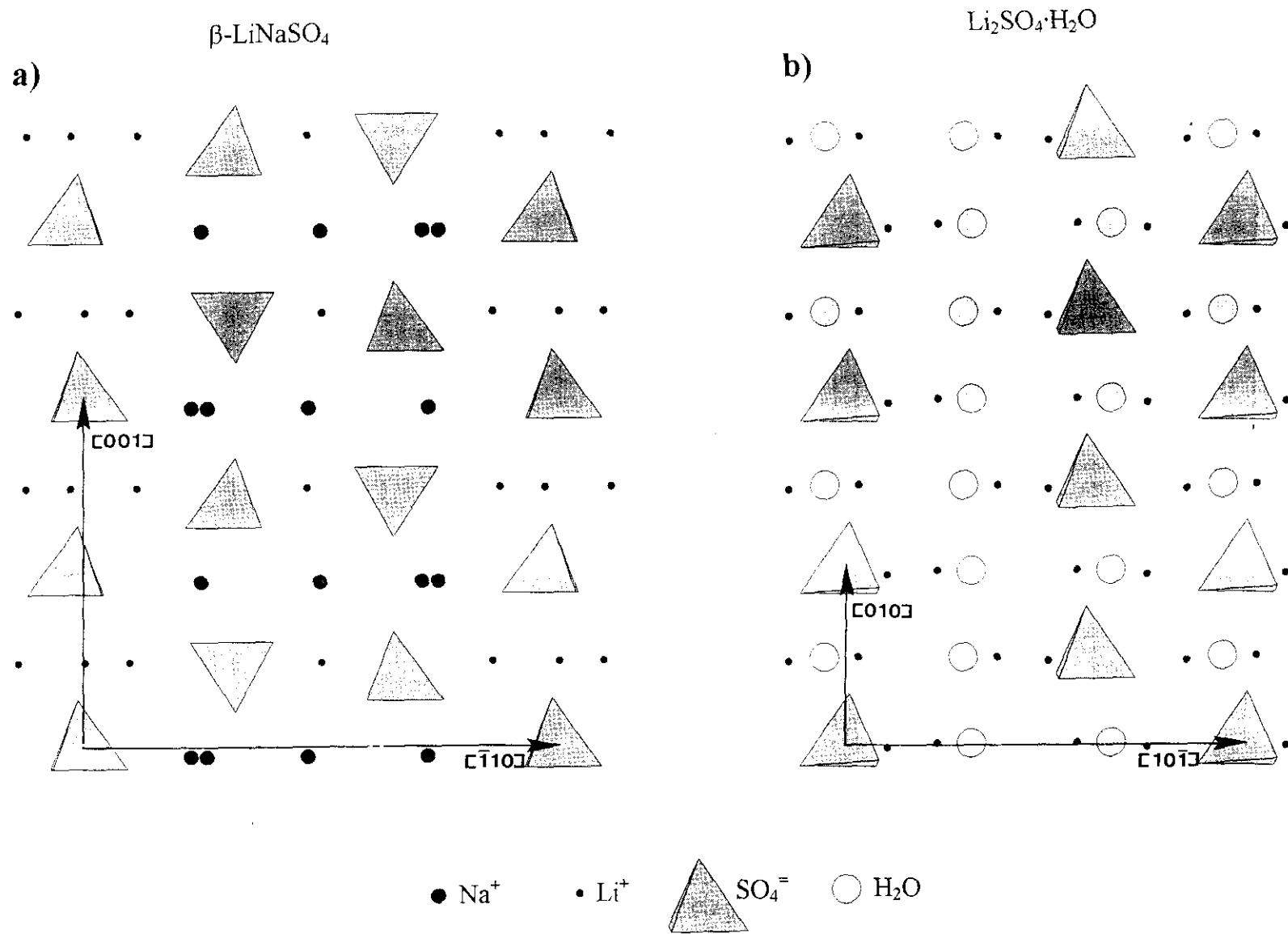


Fig. 5.17. Proyección de las estructuras de (a) $\beta\text{-LiNaSO}_4$ y de (b) $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ sobre los planos $(11\bar{2}0)$ y (101) , respectivamente.

La distancia entre los grupos SO_4^- sucesivos a lo largo de la dirección $[010]$ del $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es de $4,87 \text{ \AA}$, el periodo de repetición según el eje b . Para el $\beta\text{-LiNaSO}_4$ la distancia entre los grupos SO_4^- , dentro de una PBC con todos los tetraedros apuntando hacia arriba, es de $4,93 \text{ \AA}$, la mitad del periodo de translación según el eje c . En el caso de PBCs con grupos sulfato de orientación alternante existen dos distancias diferentes entre SO_4^- : $5,56 \text{ \AA}$ y $4,29 \text{ \AA}$. Las PBCs con tetraedros apuntando en la misma dirección son, por tanto, el principal elemento que ambas estructuras tienen en común. La distancia similar entre grupos SO_4^- a lo largo de estas PBCs explica la coincidencia de las direcciones $[010]_{\text{SLM}}$ y $[001]_{\text{SSL}}$, cuyo desajuste es de sólo $1,20 \%$ cuando se considera una relación $1:2$ entre los periodos de repetición a lo largo de ambas direcciones.

El ajuste entre las estructuras no es tan evidente a lo largo de las direcciones perpendiculares a las anteriores y contenidas en los planos de contacto $(101)_{\text{SLM}}$ y $(11\bar{2}0)_{\text{SSL}}$. En este caso el desajuste alcanza un $19,14 \%$, valor que está en el límite del requerido para la nucleación coherente (Bauer and Poppa, 1972; Le Lay et al., 1978 y Walton, 1969). Sin embargo, existe otro par de direcciones, $[\bar{1}11]_{\text{SLM}}$ y $[12\bar{1}]_{\text{SSL}}$, contenidas en los planos de contacto, que muestran periodos de repetición similares ($16,48 \text{ \AA}$ y $14,76 \text{ \AA}$, respectivamente). El valor del desajuste calculado para este par de direcciones es del $11,67 \%$. Aunque estas dos direcciones no son exactamente coincidentes, el desajuste angular entre ellas es pequeño ($4,56^\circ$). En la tabla 5.9 se resumen las relaciones de epitaxia entre $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\beta\text{-LiNaSO}_4$.

Tabla 5.9. Relaciones de epitaxia entre $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\beta\text{-LiNaSO}_4$.

| $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | | $\beta\text{-LiNaSO}_4$ | | Desajuste | |
|---|---|-------------------------|---|--|----------------------|
| Plano de Contacto | Parámetro (Å) | Plano de Contacto | Parámetro (Å) | Lineal | Angular |
| (101) | $2 \times [010] = 9.741$ $[10\bar{1}] = 11.088$ $[12\bar{1}] = 14.760$ $d_{101} = 3.823$ | (1120) | $[001] = 9.858$ $[\bar{1}10] = 13.210$ $[\bar{1}11] = 16.483$ $d_{1120} = 3.814$ | 1.20 % 19.14 % 11.67 % 0.26 % | – – 4.56° – |

Todo lo expuesto anteriormente permite afirmar que la epitaxia $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\beta\text{-LiNaSO}_4$ está fuertemente controlada por la condición $[010]_{\text{SLM}} // [001]_{\text{SSL}}$, aunque posee un cierto carácter bidimensional.

Relacionados con la epitaxia existen fenómenos que dependen en buena medida de la relación molar $[\text{Na}_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4]$ de la solución intersticial de partida y, por tanto, de la evolución de los niveles de sobresaturación del sistema. Cuando dicha relación molar es baja, los cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que crecen epitaxialmente llegan a recubrir por completo a los individuos de $\beta\text{-LiNaSO}_4$. Debido a que los cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pueden nuclear indistintamente sobre las tres caras de cada uno de los prismas trigonales $\{11\bar{2}0\}$ y $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ del $\beta\text{-LiNaSO}_4$, hay tres orientaciones posibles para el depósito. Si a lo largo del proceso de crecimiento entran en contacto dos cristales de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que están creciendo sobre las caras adyacentes del prisma trigonal del substrato, las redes cristalinas de los dos individuos se relacionan entre sí a través de una rotación de 60° , es decir, mediante un elemento de simetría del substrato. Esto confiere al conjunto un aspecto de “macla inducida”, tal y como se muestra en la figura 5.18

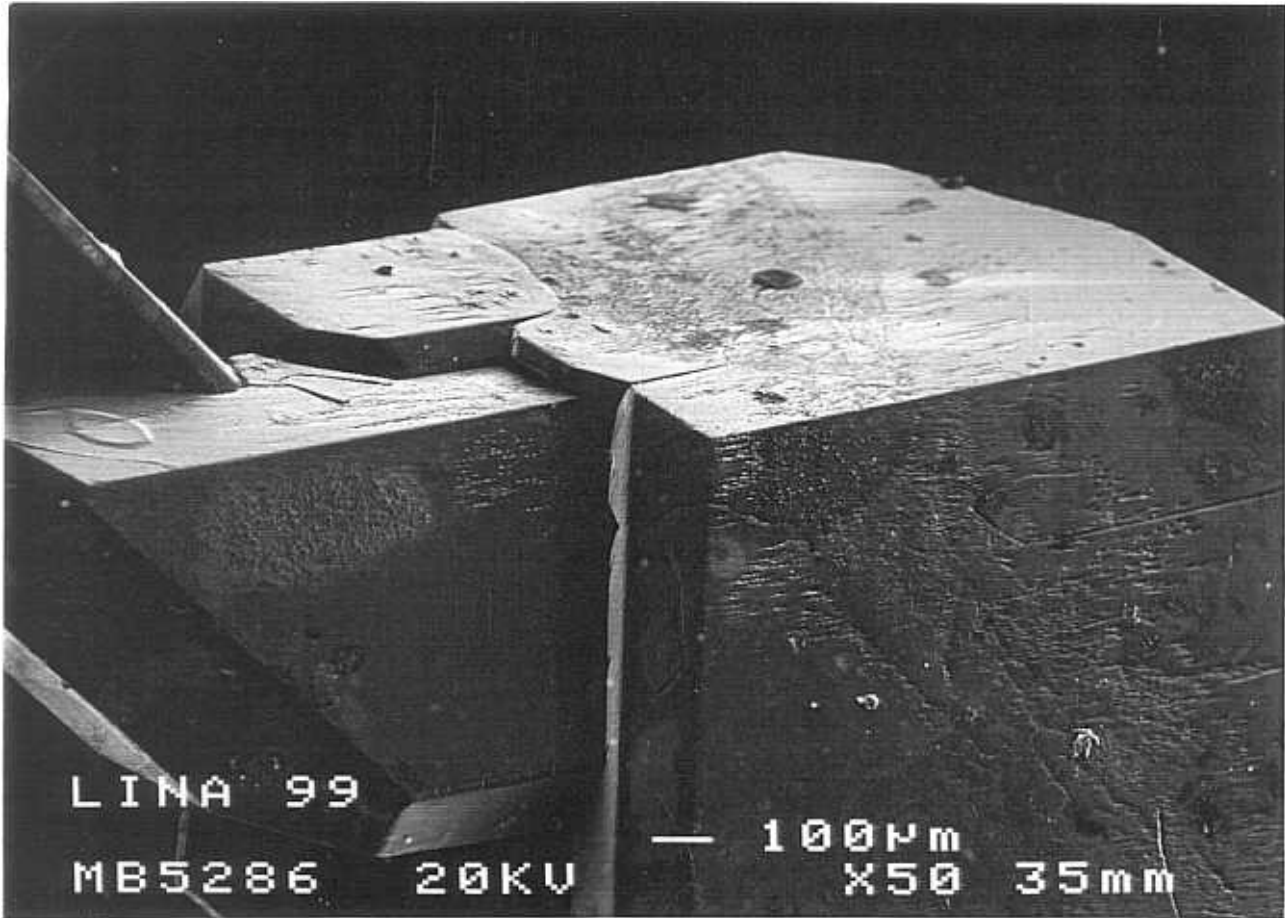


Fig. 5.18. Crecimiento de dos cristales “maclados” de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sobre $\beta\text{-LiNaSO}_4$

Cuando la relación molar $[\text{Na}_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4]$ en las soluciones madre es algo mayor, después de la nucleación de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sobre $\beta\text{-LiNaSO}_4$, ambas fases, depósito y substrato, pueden crecer al mismo tiempo. En este caso, existe la posibilidad de que una capa de $\beta\text{-LiNaSO}_4$ se extienda sobre la superficie de un cristal de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, quedando así el depósito incluido en el substrato. El desarrollo de sucesivos acontecimientos de nucleación heterogénea $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\beta\text{-LiNaSO}_4$ - $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ conduce a la formación de intercrecimientos entre ambas fases. La figura 5.19 muestra una sección de uno de estos intercrecimientos. La sección ha sido

cortada y pulida perpendicularmente a la dirección [001] del β -LiNaSO₄. La imagen se tomó con nicoles cruzados, por lo que las áreas correspondientes a dicha sal aparecen extinguidas. Los cristales de Li₂SO₄·H₂O aparecen, sin embargo, iluminados. La morfología externa del conjunto reproduce la de un monocristal de β -LiNaSO₄. En la figura 5.19 se pueden distinguir, al menos, dos acontecimientos de nucleación heterogénea de Li₂SO₄·H₂O sobre β -LiNaSO₄.

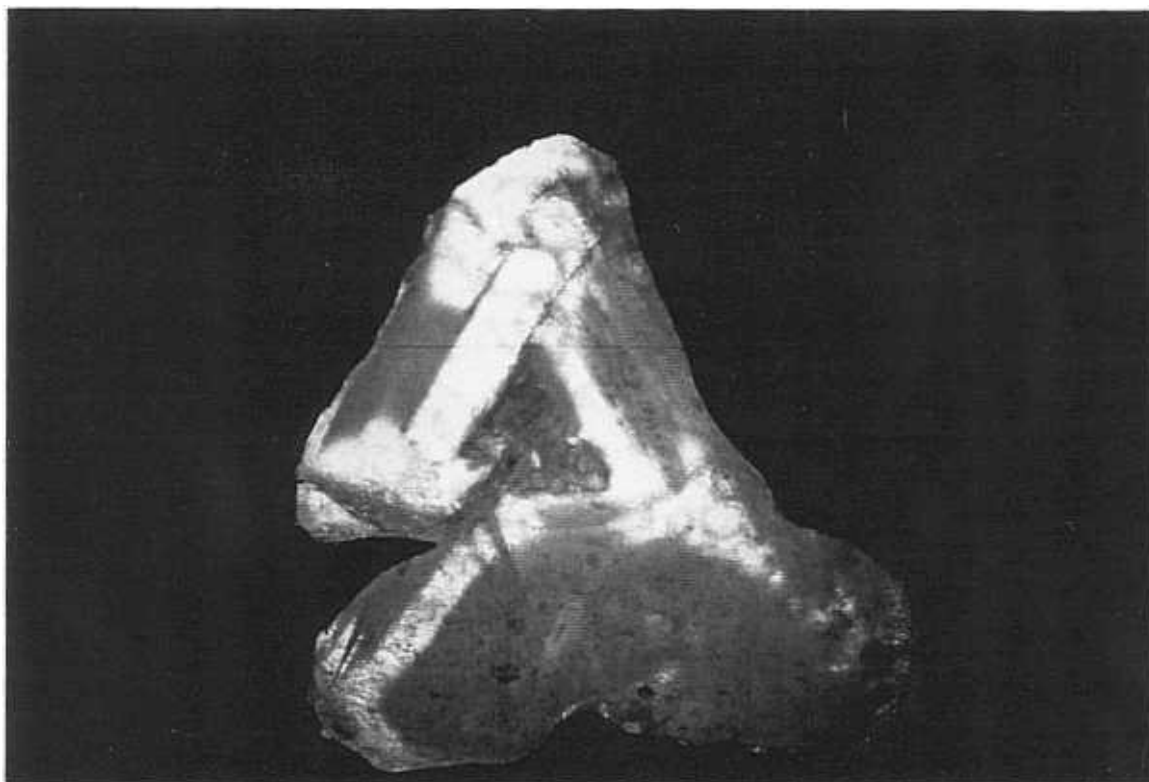


Fig.5.19. Microfotografía tomada con nicoles cruzados de un intercrecimiento Li₂SO₄·H₂O- β -LiNaSO₄

El desarrollo de intercrecimientos $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \beta\text{-LiNaSO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se ve favorecido por el buen ajuste de las estructuras implicadas en la dirección perpendicular a los planos de contacto. La diferencia entre los espaciados de los planos $(101)_{\text{SLM}}$ y $(11\bar{2}0)_{\text{SSL}}$ es de alrededor de 0,26 %, tal como muestra la tabla 5. Este hecho condiciona la reducción de la barrera energética para la nucleación heterogénea en lugares activos del sustrato, tales como escalones y rincones, y favorece, tanto el que una capa de sustrato remonte y se extienda sobre el depósito, como el que se produzca una nueva nucleación de $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sobre $\beta\text{-LiNaSO}_4$.

5.4.2. Epitaxia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$

De forma análoga a lo que ocurría en el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, en las secuencias de cristalización $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4(\text{SAL}) - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{SA})$ se produce la nucleación heterogénea orientada de la segunda fase sobre la primera. En este caso, se han observado dos variantes orientacionales. La más frecuente de ellas consiste en la coincidencia del plano (101) del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y el plano (010) del $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$, siendo paralelas las direcciones $[010]_{\text{SA}}$ y $[100]_{\text{SAL}}$. Sin embargo, un cierto número de individuos cristalinos se orientan compartiendo los planos $(010)_{\text{SA}}$ y $(010)_{\text{SAL}}$, con paralelismo de las direcciones $[100]_{\text{SA}}$ y $[100]_{\text{SAL}}$. En la figura 5.20a se muestran tres cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que han nucleado y crecido sobre un sustrato de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$. La figura 5.20b ilustra las relaciones de epitaxia entre ambos compuestos. Como puede apreciarse, las dos variantes orientacionales pueden coexistir en un mismo sustrato.

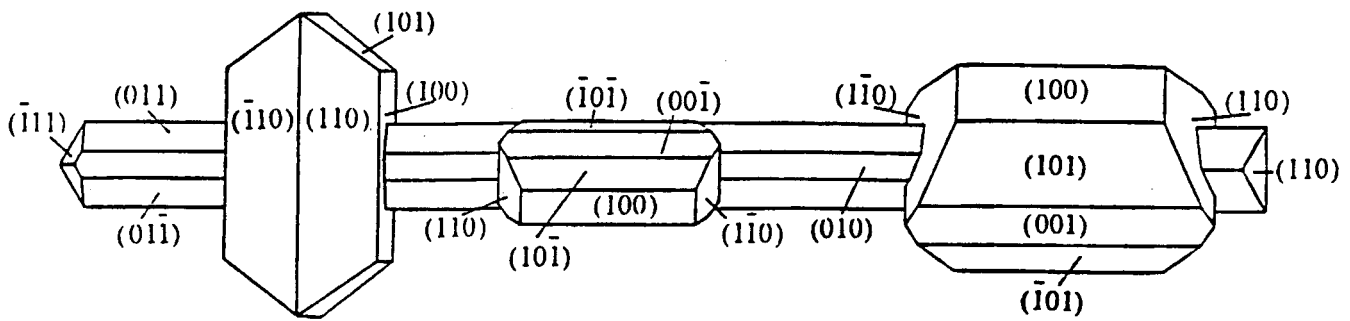
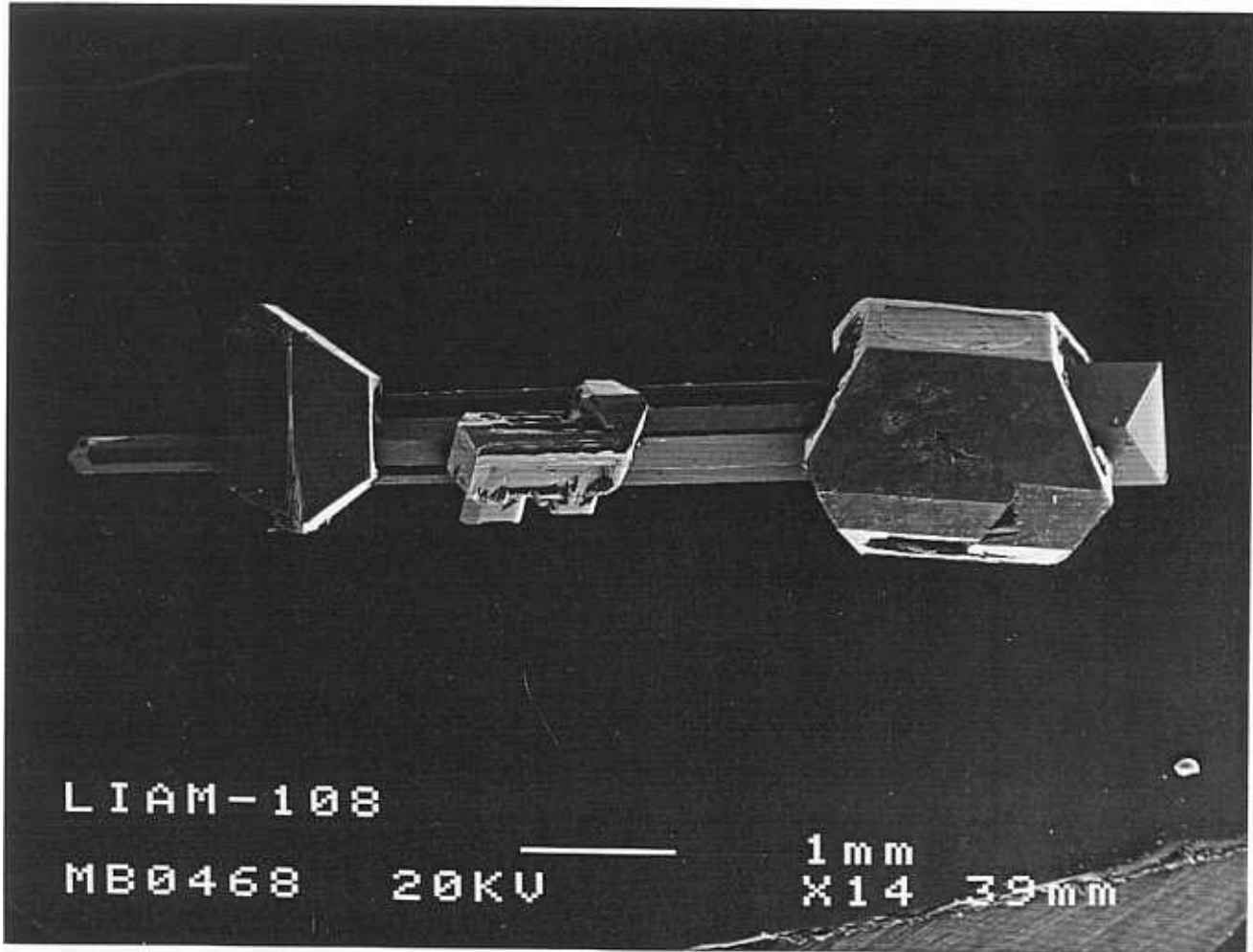


Fig 5. 20 (a) Crecimiento epitaxial de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sobre $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$. (b) Esquema tridimensional mostrando las relaciones cristalográficas de epitaxia.

De nuevo, la justificación del fenómeno de sobrecrecimiento orientado debe encontrarse en la comparación de las estructuras de los compuestos relacionados. Aunque los cristales de β'' -LiNH₄SO₄ y de (NH₄)₂SO₄ pertenecen a diferentes grupos espaciales rómbicos, ambos compuestos muestran una clara subestructura pseudo-hexagonal (Dollase, 1969; Vogels *et al.*, 1991). En el caso del β'' -LiNH₄SO₄ el carácter pseudo-hexagonal se pone de manifiesto cuando se observan las similitudes estructurales a lo largo de las direcciones [100] y [110]. Según la dirección [100] la distancia entre grupos SO₄⁼ sucesivos es de 5,280 Å, coincidente con el parámetro a₀, y muy similar a la distancia de 5,277 Å existente entre tetraedros SO₄⁼ adyacentes según la dirección [110]. Además, tal y como muestra la fig. 5.21a, estas direcciones forman un ángulo de 59,99°. De igual forma, la disposición de grupos SO₄⁼ dentro de la estructura del (NH₄)₂SO₄ tiene una apariencia hexagonal; la distancia entre tetraedros SO₄⁼ según [010] y [110] es muy similar (5.99 y 6.10 Å, respectivamente) y el ángulo formado por las dos direcciones es de 60,60° (ver fig.5.21b). Estas similitudes estructurales y geométricas implican características topológicas y esquemas de coordinación comunes a ambos compuestos, lo que permite relacionarlos a través de la comparación de sus períodos de translación y sus cadenas de enlaces. Sin embargo, y a pesar de que el esquema pseudo-hexagonal de las estructuras del β'' -LiNH₄SO₄ y del (NH₄)₂SO₄ es especialmente patente cuando se consideran las proyecciones sobre los planos (001), no se ha observado crecimiento epitaxial que implique a los planos (001)_{SA} y (001)_{SAL}. Ello se debe a que en la cara (001) no aparece en la morfología de crecimiento del compuesto que actúa como sustrato (β'' -LiNH₄SO₄).

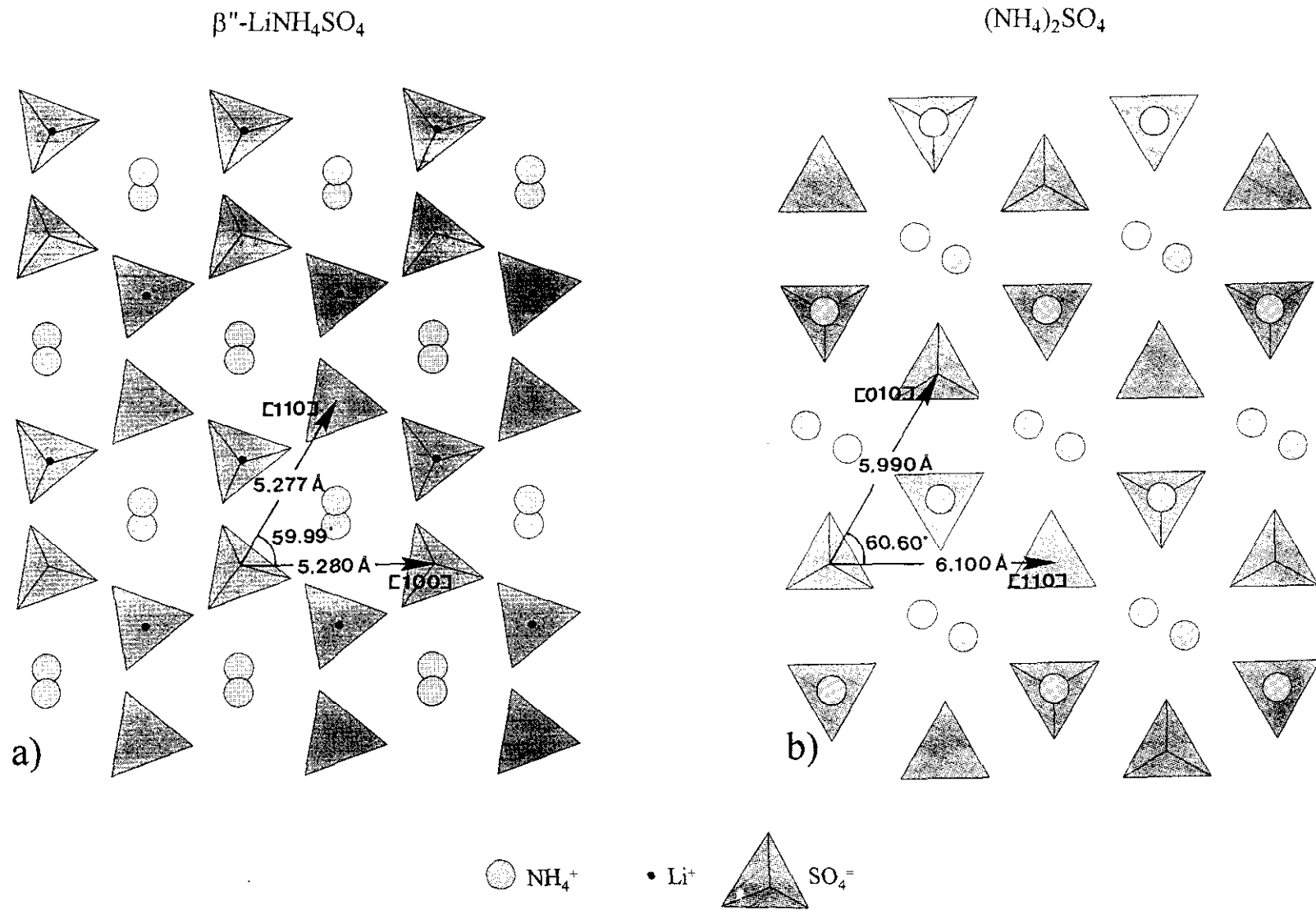


Fig. 5.21. Proyección de la estructura (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y de (b) $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ sobre (001) en la que se puede apreciar el carácter pseudo-hexagonal de ambas

Como se ha mencionado, la relación de epitaxia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - β'' - LiNH_4SO_4 más frecuente es la que relaciona los planos $(101)_{\text{SA}}$ y $(010)_{\text{SAL}}$. Dentro de estos planos las direcciones $[010]_{\text{SA}}$ y $[100]_{\text{SAL}}$ son coincidentes. En la estructura del β'' - LiNH_4SO_4 las cadenas de SO_4^- , cuyos ápices apuntan hacia la derecha y hacia la izquierda alternativamente, se disponen a lo largo de la dirección $[100]$ en una configuración similar a la que se puede observar según la dirección $[010]$ en la estructura del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ver fig.5.22a y fig.5.22b). Las distancias entre tetraedros sucesivos son, en ambas estructuras, iguales a la mitad de sus respectivos periodos de translación a lo largo de las direcciones coincidentes ($b_0 = 5,993 \text{ \AA}$ para el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $a_0 = 5,280 \text{ \AA}$ para el β'' - LiNH_4SO_4), lo cual implica un alto valor del desajuste (13,5 %). Sin embargo, si consideramos las direcciones $[10\bar{1}]_{\text{SA}}$ y $[001]_{\text{SAL}}$, perpendiculares a las anteriores, el desajuste es de un 0,00 % si se comparan las distancias entre tetraedros sucesivos. El período de identidad para la dirección $[10\bar{1}]_{\text{SA}}$ es $13,179 \text{ \AA}$, pero la distancia entre tetraedros es $1/3$ de este período, es decir, $4,393 \text{ \AA}$. Análogamente, el período de repetición para $[001]_{\text{SAL}}$ es $8,786$, siendo la distancia entre tetraedros $4,393$, la mitad de dicho período.

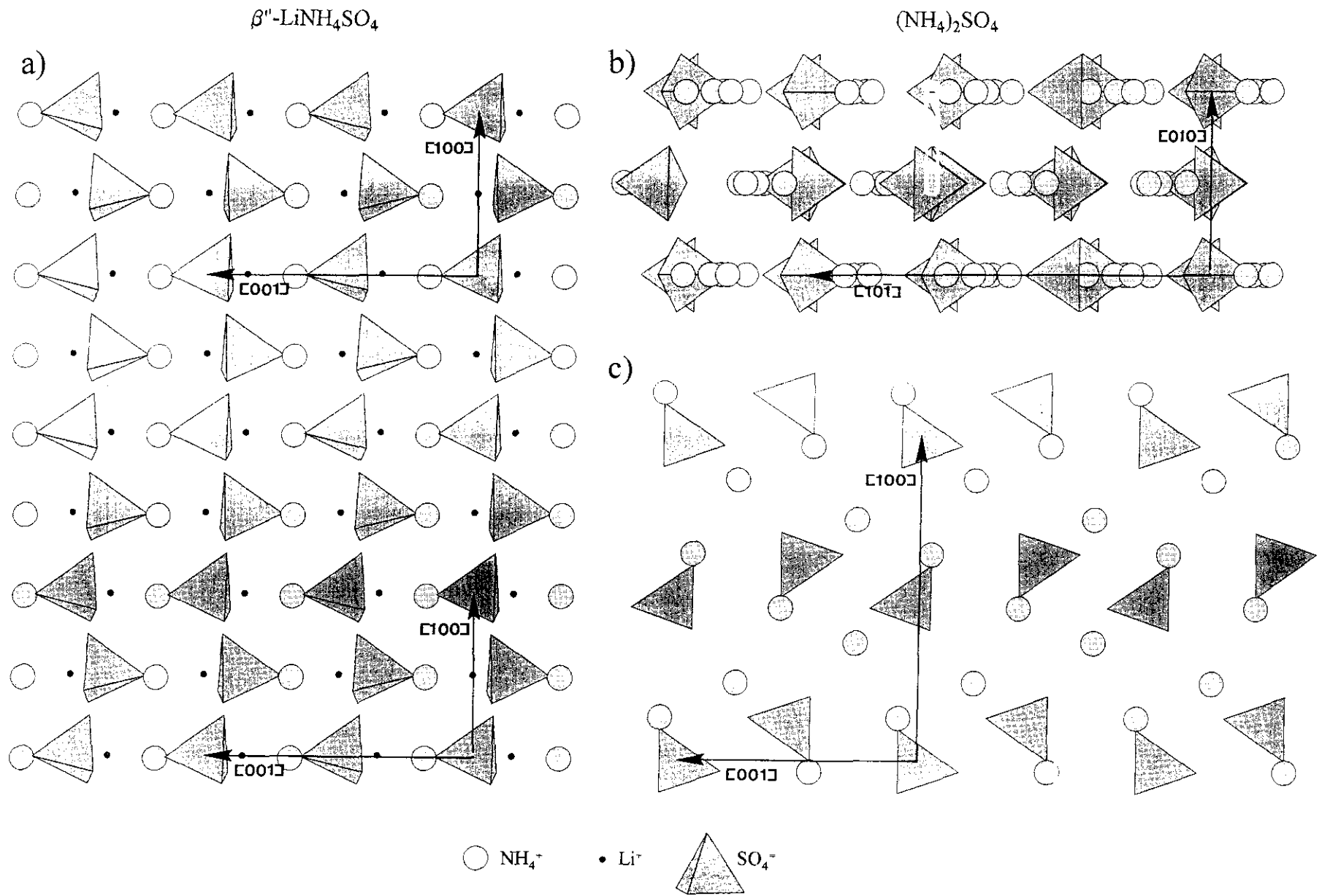


Fig. 5.22. (a) Proyección de la estructura del $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ sobre el plano (010), (b) proyección de la estructura del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sobre el plano (101) y (c) proyección de la estructura del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sobre el plano (010).

Otro par de planos frecuentemente relacionados epitaxialmente son $(100)_{SA}$ y $(010)_{SAL}$, con las direcciones $[100]_{SA}$ y $[100]_{SAL}$ como las direcciones coincidentes más importantes. Para el $(NH_4)_2SO_4$ el período de identidad según $[100]$ es de 10,636 Å, mientras que para el β'' - $LiNH_4SO_4$ a lo largo de la misma dirección es 5,280 Å (ver fig.5.22a y fig.5.22c). Si se toman dos períodos de identidad según $[100]$ en la estructura del β'' - $LiNH_4SO_4$, distancia entre dos tetraedros SO_4^- con similar orientación, el desajuste obtenido es de tan sólo 0,72 %. El par de direcciones perpendiculares a las anteriores son $[001]_{SA}$ y $[001]_{SLA}$. Para estas dos direcciones los períodos de translación son 7,782 y 8,786 Å, respectivamente, lo que implica un desajuste del 12,90 %. De nuevo, los valores de desajuste obtenidos se encuentran dentro de los límites requeridos para la nucleación epitaxial a partir de una solución. Asimismo, teniendo en cuenta dichos límites, las relaciones de epitaxia estudiadas pueden considerarse como epitaxias bidimensionales, aunque fuertemente controladas por una dirección.

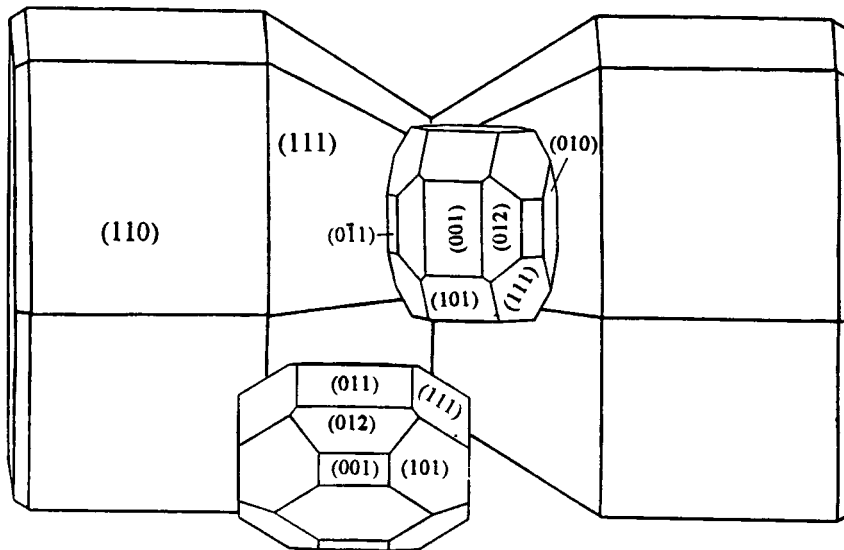
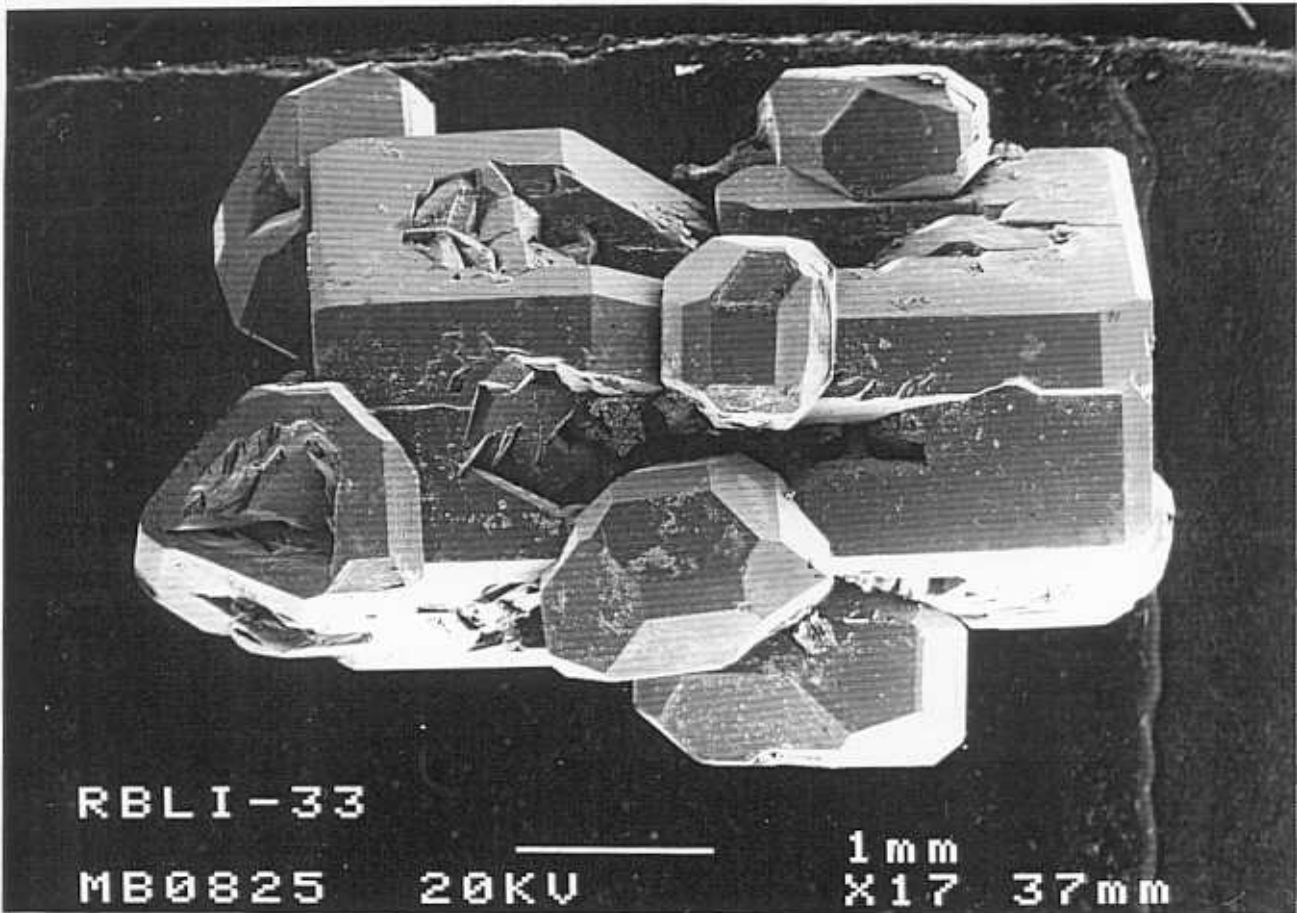
La tabla 5.10 muestra las relaciones entre planos y direcciones cristalográficas en la epitaxia $(NH_4)_2SO_4$ - β'' - $LiNH_4SO_4$, así como los valores de desajuste calculados.

Tabla 5.10. Relaciones de epitaxia entre $(NH_4)_2SO_4$ y β'' - $LiNH_4SO_4$.

| $(NH_4)_2SO_4$ | | β'' - $LiNH_4SO_4$ | | |
|-------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------|
| Plano de Contacto | Parámetro (Å) | Plano de Contacto | Parámetro (Å) | Desajuste Lineal |
| (101) | $[010] = 5.993$ | (010) | $[100] = 5.280$ | 13.50 % |
| | $1/3 \times [10\bar{1}] = 4.393$ | | $1/2 \times [001] = 4.393$ | 0.00 % |
| (010) | $[100] = 10.636$ | (010) | $2 \times [100] = 10.560$ | 0.72 % |
| | $[001] = 7.782$ | | $[001] = 8.796$ | 12.90 % |

5.4.3. Epitaxia Rb_2SO_4 - β^V - $LiRbSO_4$.

También en algunas de las secuencias de cristalización dentro sistema Rb_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O se produce el crecimiento orientado de un sulfato monocatiónico (Rb_2SO_4) sobre uno doble (β^V - $LiRbSO_4$). Sin embargo, la situación es ahora más complicada, ya que los cristales de β^V - $LiRbSO_4$ (SRL) que constituyen el substrato aparecen maclados según varios planos de composición. Este hecho proporciona un elevado número de orientaciones posibles para los cristales sobrecrecidos de Rb_2SO_4 (SR). A partir de medidas goniométricas es posible establecer como la relación de epitaxia más probable el paralelismo entre el plano (001) del Rb_2SO_4 y el plano (110) del β^V - $LiRbSO_4$. Dentro de estos planos las direcciones coincidentes son: $[100]_{SR} // [\bar{1} 10]_{SRL}$ y $[010]_{SR} // [001]_{SRL}$. La figura 5.23a muestra un conjunto de cristales de Rb_2SO_4 orientado con respecto a las caras de un cristal maclado de β^V - $LiRbSO_4$. Las relaciones cristalográficas de la epitaxia se ilustran en la figura 5.23b.



En la figura 5.24 se muestran las proyecciones de las estructuras de los compuestos Rb_2SO_4 y $\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$ sobre los planos de contacto (001) y (110), respectivamente. En ambas proyecciones se puede observar una disposición análoga de los grupos SO_4^- , de tal modo que éstos conforman filas de tetraedros a lo largo de las direcciones $[100]_{\text{SR}}$ y $[\bar{1}10]_{\text{SRL}}$, cuyos vértices apuntan en unos casos hacia adentro y en otro hacia afuera del plano de proyección. Los períodos de translación a lo largo de dichas filas reticulares son de 10,536 Å para la dirección $[\bar{1}10]_{\text{SRL}}$, y 10,416 Å para la dirección $[100]_{\text{SR}}$. El valor del parámetro de desajuste calculado para este par de direcciones es de 1,15 %. Las direcciones perpendiculares a las anteriores son $[010]_{\text{SR}}$ y $[001]_{\text{SRL}}$ y sus periodos de translación son 7,807 y 8,731 Å, respectivamente. El desajuste entre ambas direcciones es de un 11,836 %. De nuevo, el desajuste para un par de direcciones es muy bajo, mientras que para las direcciones perpendiculares es considerablemente mayor. Se trata, por tanto, de una epitaxia controlada por la condición $[100]_{\text{SR}} // [\bar{1}10]_{\text{SRL}}$, aunque con un relativo carácter bidimensional en sus desarrollos.

En la tabla 5.11 se recogen las relaciones entre planos y direcciones cristalográficas en la epitaxia $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-}\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$, así como los valores de desajuste calculados.

Tabla 5.11. Relaciones de epitaxia entre Rb_2SO_4 y $\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$.

| Rb_2SO_4 | | $\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$ | | |
|--------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---|-------------------|
| Plano de Contacto | Parámetro (Å) | Plano de Contacto | Parámetro (Å) | Desajuste Lineal |
| (001) | $[100] = 10.416$ $[010] = 7.807$ | (110) | $[\bar{1}10] = 10.536$ $[001] = 8.731$ | 1.15 % 11.84 % |

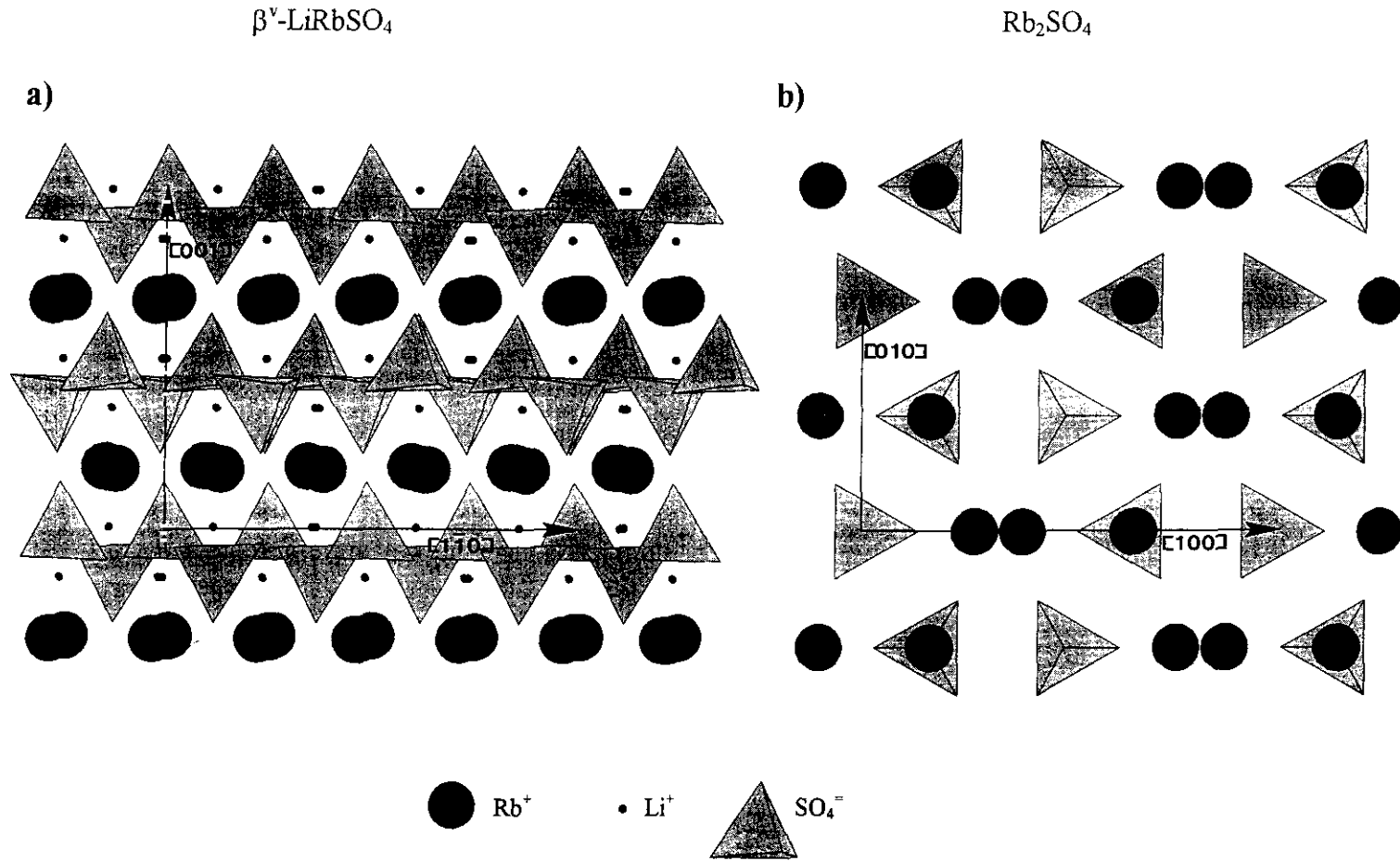


Fig. 5.24. Proyección de las estructuras de (a) $\beta^V\text{-LiRbSO}_4$ y de (b) Rb_2SO_4 sobre los planos (110) y (001), respectivamente.

5.4.4. Discusión

El crecimiento epitaxial y otros fenómenos relacionados, tales como intercrecimientos y cristales mixtos anómalos, representan casos particulares de nucleación heterogénea en los que la fase que constituye el sobrecrecimiento muestra una orientación no aleatoria con respecto al sustrato (Fleet *et al.*, 1993). Aunque se han realizado numerosos intentos teóricos para explicar el desarrollo de crecimientos orientados (van der Merwe, 1975), hasta la fecha no resulta posible la predicción de las relaciones de epitaxia entre dos compuestos dados. Sin embargo, no cabe duda de que la orientación relativa cristal-sustrato depende, fundamentalmente, de su energía interfacial. Dado un tamaño de cristal determinado y unas condiciones de crecimiento, el sistema tiende a minimizar su energía libre, lo cual necesariamente implica la búsqueda de los mínimos de la función de energía libre interfacial, función que a su vez depende de las direcciones cristalográficas del sobrecrecimiento y el sustrato (Chernov, 1984).

La variación de la energía libre interfacial por unidad de área, $\Delta\alpha$, asociada al reemplazamiento de la interfase *substrato-medio*, con energía libre específica α_{sM} , por la interfase *substrato-cristal* (α_{sS}), más la interfase *cristal-medio* (α) viene dada por:

$$\Delta\alpha = \alpha + \alpha_{sS} - \alpha_{sM} \quad (5.1)$$

En la figura 5.25. se representa un cristal que ha nucleado heterogéneamente sobre un sustrato cristalino. En dicha figura se muestran las diferentes interfases y las energías libres asociadas a ellas.

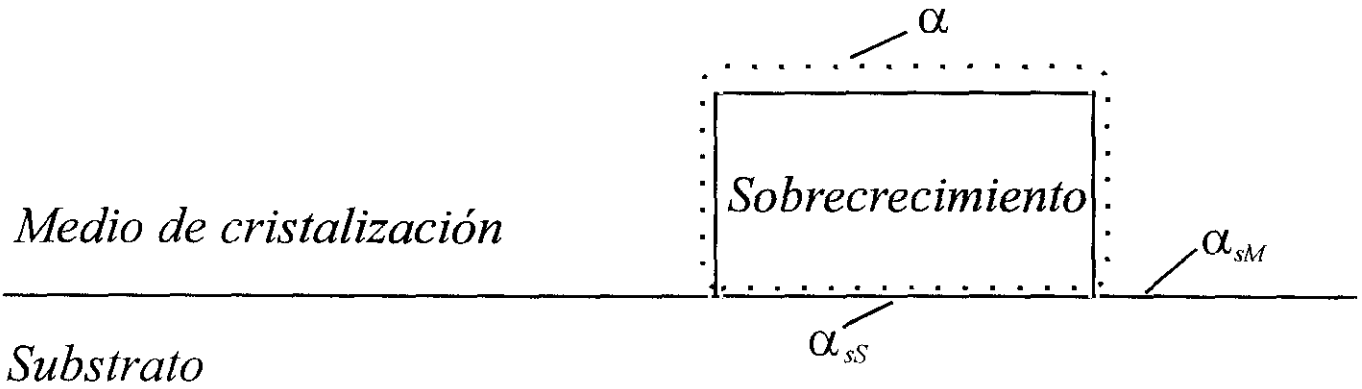


Fig.5. 25. Interfases y sus energías libres asociadas generadas al producirse el sobrecrecimiento de una fase sobre un substrato cristalino.

El valor de $\Delta\alpha$ puede también expresarse por medio de la energía libre específica de adhesión, α_s . Esta magnitud representa el trabajo por unidad de área interfacial que hay que realizar durante la separación isotérmica reversible del cristal y el substrato. Así, se obtiene la relación:

$$\alpha_{sS} = \alpha + \alpha_{sS} - \alpha_s \quad (5.2)$$

Substituyendo la ec (2) en la ec (1) se tiene que

$$\Delta\alpha = 2\alpha - \alpha_s \quad (5.3)$$

La magnitud $\Delta\alpha$ es una medida de la dificultad de separación del depósito de un substrato, y resulta de especial importancia en el desarrollo de crecimientos epitaxiales debido a que presenta mínimos singulares para determinadas orientaciones cristal-substrato.

Por otra parte, cuanto menor es el valor de $\Delta\alpha$ y, por tanto, más fuerte es la adhesión cristal-substrato menor es la sobresaturación, $\Delta\mu$, requerida para que aparezca un núcleo heterogéneo. De esta forma, surge la posibilidad de emplear la magnitud $\Delta\alpha$ como criterio de clasificación de los mecanismos de nucleación heterogénea y epitaxia (Bauer y Poppa, 1972). Seguidamente se describirán las características de los diferentes mecanismos de crecimiento heterogéneo y epitaxial, propuestos por distintos autores, los cuales servirán de base teórica para interpretar de forma general los fenómenos de epitaxia estudiados en los apartados 5.4.1, 5.4.2 y 5.4.3.

1.- Mecanismo de Frank-van-der-Merwe: Es característico de adhesiones cristal-substrato fuertes, en las que $\Delta\alpha < 0$ o bien $2\alpha < \alpha_s$. En este caso, la energía de adhesión excede a la energía de enlace entre las unidades de crecimiento del cristal y, por tanto, la formación de una o varias capas es termodinámicamente ventajosa. Esto es así incluso para valores de $\Delta\mu$ negativos. En cuanto a las relaciones de epitaxia resultan triviales, puesto que se produce la coincidencia de todas las direcciones similares.

2.- Mecanismo de Volmer-Weber: Se desarrolla cuando la adhesión cristal-substrato es débil ($\Delta\alpha > 0$; $\alpha_s \ll 2\alpha$). En este mecanismo las inhomogeneidades del substrato, tales como impurezas, escalones y rincones de crecimiento, juegan un papel importante a la hora de reducir la barrera energética para la nucleación heterogénea, la cual tiene lugar bajo condiciones de sobresaturación, $\Delta\mu$, relativamente elevadas. Por otra parte, la debilidad de la adhesión cristal-substrato conduce a un menor rigor en las relaciones de epitaxia. Este hecho se pone de manifiesto en la existencia, para un

mismo par de sustancias, de diversas variantes orientacionales, las cuales tienen lugar simultáneamente bajo distintas condiciones de crecimiento.

3.- Mecanismo de Stransky-Krystanov: Tiene lugar bajo la condición $\Delta\alpha < 0$ ó $2\alpha \approx \alpha_s$, y representa un mecanismo intermedio entre el propuesto por Frank y van der Merwe y el de Volmer y Weber. Inicialmente se forman capas de sobrecrecimiento bajo niveles de sobresaturación pequeños, incluso para valores de $\Delta\mu < 0$. Posteriormente, se produce la nucleación de cristales tridimensionales para valores de $\Delta\mu$ positivos, aunque no muy elevados. No está claro, sin embargo, si el sobrecrecimiento de cristales tridimensionales tiene lugar directamente sobre el sustrato, o bien la cristalización ocurre aprovechando la existencia de capas delgadas depositadas previamente.

Los fenómenos de epitaxia e intercrecimientos $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \beta - \text{LiNaSO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \beta'' - \text{LiNH}_4\text{SO}_4$ y $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \beta^v - \text{LiRbSO}_4$ descritos y justificados desde el punto de vista estructural en los apartados anteriores presentan, pese a sus particularidades, interesantes características comunes. En primer lugar, todos ellos se han producido en el interior de un medio de cristalización de movilidad restringida como es el gel TMS. Este hecho pone de manifiesto la importancia que tienen los procesos locales y de superficie en el desarrollo de los fenómenos de epitaxia. Así, la presencia de un medio gel, poroso y semirrígido, en el que los mecanismos de transferencia de masa por advección y convección quedan fuertemente inhibidos, hace que la evolución composicional dentro de cada sistema $\text{M}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Rb}$) tenga lugar de manera prácticamente independiente en cada punto del medio de cristalización. De esta forma, la nucleación y crecimiento de una fase en una región concreta del gel implica una evolución local del sistema sin que se produzcan perturbaciones en las inmediaciones. El cambio en la composición de la solución intersticial que se produce en las proximidades de una cara cristalina que está

creciendo conduce normalmente a que el sistema se sature localmente con respecto a la fase inicial, mientras continúa sobresaturado con respecto a una segunda fase. Una vez dada esta situación, la presencia de imperfecciones en la superficie de los cristales preexistentes, tales como escalones y rincones de crecimiento, así como la existencia de ciertas similitudes estructurales condicionan el desarrollo de nucleación heterogénea orientada. En todas las epitaxias estudiadas se ha observado el sobrecrecimiento de cristales tridimensionales con una baja densidad de nucleación (1 a 5 individuos), lo cual sugiere la existencia de lugares activos del sustrato relacionados con las imperfecciones mencionadas.

Por otra parte, y también como consecuencia de las características del medio de cristalización empleado, los niveles de sobresaturación alcanzados en las experiencias de crecimiento en gel TMS son elevados, incluso para el caso de compuestos altamente solubles como son los sulfatos de litio estudiados. Como es bien sabido, una sobresaturación alta normalmente favorece la cinética de los procesos que conducen al desarrollo de fenómenos de epitaxia (Chernov, 1984). Estas condiciones de alta sobresaturación, junto con las características de las epitaxias tratadas (baja densidad de núcleos tridimensionales sobre un mismo sustrato, desarrollo de variantes orientacionales para un mismo par sulfato monocatiónico-sulfato doble, etc.), permiten proponer un mecanismo de tipo Volmer-Weber como mecanismo generador de dichas epitaxias. Considerando el modelo de Volmer-Weber, en el que la adhesión cristal-sustrato es débil ($\Delta\alpha > 0$; $\alpha_s \ll 2\alpha$), las variantes orientacionales de las epitaxias en un mismo sustrato o sustrato próximos deben interpretarse como respuestas a distintas condiciones de crecimiento a escala microscópica.

Otro aspecto interesante del desarrollo de las epitaxias estudiadas es el grado de invarianza de las relaciones de epitaxia. Si bien éstas últimas pueden ser

determinadas sin demasiada dificultad a través de medidas goniométricas, existe siempre un cierto número de cristales que aparecen ligeramente desorientados con respecto a la orientación epitaxial "correcta". La razón de ello subyace en la relación entre las cinéticas de crecimiento del sustrato y del sobrecrecimiento.

Glikin y Kaulina (1988) propusieron un modelo de crecimiento epitaxial que distingue dos etapas. Durante la primera de ellas la fase sobrecrecimiento nuclea de forma orientada con respecto al sustrato debido a las similitudes cristaloquímicas entre los dos compuestos. En una segunda etapa los cristales que constituyen el sobrecrecimiento sufren una desorientación como consecuencia del crecimiento de sucesivas capas de sustrato. De este modo, cuanto menor es la velocidad de crecimiento del sustrato y mayor la del sobrecrecimiento más elevado es el grado de epitaxia, definido éste como el porcentaje de cristales en posición de estricta epitaxia con respecto al conjunto de los cristales sobrecrecidos.

Las observaciones realizadas durante los experimentos de crecimiento en gel TMS parecen ajustarse bien al modelo de Glikin y Kaulina. En numerosas ocasiones, la orientación de los cristales de la fase sobrecrecimiento evoluciona desde la relación de epitaxia hasta una disposición que puede presentar desviaciones de hasta 10° con respecto a la posición de epitaxia "correcta". Este hecho es especialmente patente en el caso de la epitaxia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$, en el que el crecimiento orientado de los cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se inicia con frecuencia mientras los cristales de $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$, que constituyen el sustrato, presentan todavía un crecimiento dendrítico de alta velocidad. Como consecuencia de ello, los cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se ven "arrastrados" por el empuje de las capas del sustrato, desviándose de la posición original y mostrando deformación en la superficie de contacto.

Otro fenómeno que apoya la idea de competencia entre el crecimiento del sustrato y del sobrecrecimiento lo constituye las alteraciones morfológicas de los cristales. Así, ni el tamaño de los cristales que sirven de sustrato ni el desarrollo relativo de las caras que los conforman es igual en las proximidades de los cristales sobrecrecidos que en otras regiones más alejadas. Con frecuencia, las caras del sustrato que constituyen planos de contacto se encuentran desigualmente representadas a un lado y a otro de los cristales epitaxiales, lo cual indica una inhibición del crecimiento por parte de estos últimos. Asimismo, en el caso de un recubrimiento completo (ver epitaxia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$) es frecuente observar el "estrangulamiento" de la morfología del sustrato.

Todo lo visto anteriormente permite afirmar que si bien los fenómenos de epitaxia estudiados implican un cierto control estructural por parte de los compuestos que constituyen el sustrato y el sobrecrecimiento, éste es una simple "herramienta " para minimizar la energía de los procesos locales que vienen impuestos por la propia naturaleza del medio de cristalización. De esta forma, la singularidad de cada punto en el interior del gel TMS se traduce en una historia de nucleación y crecimiento propia, la cual está fundamentalmente condicionada por los procesos de difusión del agente "drowning out" (CH_3OH), y por la desolvatación e incorporación de unidades cristalinas. Así, el empleo de un medio poroso de movilidad restringida permite inducir el desarrollo de epitaxias e intercrecimientos en las secuencias de cristalización que tienen lugar dentro de los sistemas $\text{M}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Rb}$), y que de otra forma no tendrían lugar. Como se verá en el siguiente apartado, las mismas características del medio de cristalización utilizado serán responsables de fenómenos aún más extremos desde el punto de vista de la cinética de nucleación y crecimiento, como son la formación de fases en condiciones de alta metaestabilidad y su posterior transformación.

5.5. Fenómenos de transformación

Tanto la formación de fases metaestables como los cambios en las condiciones fisicoquímicas de los sistemas de cristalización conducen, con frecuencia, al desarrollo de fenómenos de exsolución, transiciones polimórficas y transiciones de fases con cambios composicionales. Todos estos procesos implican distintos grados de reorganización en los esquemas de coordinación y movilidad atómica, cuyas energías de activación pueden variar en unos cuantos órdenes de magnitud (Jackson *et al.*, 1993). En numerosas ocasiones, la barrera energética que hay que superar para que se produzca una transformación en estado sólido es tan grande que el tiempo de transformación se hace infinitamente grande. A pesar de ello, las condiciones bajo las que se produce un determinado cambio de fase pueden acelerar considerablemente los procesos de transformación.

El mecanismo de transformación por solución interpuesta, propuesto por Cardew y Davey (1985) para explicar algunos cambios polimórficos, representa una alternativa a las transformaciones en estado sólido, las cuales plantean problemas cinéticos a baja temperatura debido a los pequeños coeficientes de difusión atómica. La presencia de una fase líquida que ponga en contacto una fase metaestable con otra estable favorece el proceso de transformación, reduciendo la energía de activación en la reconstrucción y distorsión de los poliedros de coordinación. Aunque inicialmente la idea de transformación por solución interpuesta se aplicó a cambios polimórficos, es posible extenderla a cambios de fase en los que los compuestos estable y metaestable comparten ciertos elementos estructurales. Además, la existencia de una fase fluida acelera el intercambio iónico requerido en las transformaciones que implican cambios composicionales.

Una característica frecuente de las transformaciones de fase es el desarrollo de relaciones tridimensionales entre las estructuras cristalinas de los compuestos implicados en la transformación (Rao & Rao, 1978). Este fenómeno, conocido como topotaxia, se pone de manifiesto macroscópicamente a través de la formación de agregados cristalinos de la fase nueva, orientados según determinadas direcciones cristalográficas de la fase inicial (Boistelle & Rinaudo, 1991; Pina *et al.*, 1996). La existencia de estas direcciones preferentes se relaciona con los elementos estructurales que ambas estructuras, inicial y final, comparten y condiciona la manera y velocidad en que se propaga la transformación.

En este apartado se van tratar las dos transformaciones observadas en el transcurso del estudio sistemático de la cristalización dentro de los sistemas M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O : la transformación β - $LiNaSO_4$ - Na_2SO_4 y la transformación β^v - $LiRbSO_4$ - $Li_3Rb(SO_4)_2 \cdot H_2O$. La primera de ellas representa un bello ejemplo de transformación topotáctica en el que el control estructural juega un papel esencial. La segunda consiste, en cambio, en un cambio de fase sin control estructural en el que el mecanismo de transformación solución interpuesta es especialmente patente.

5.5.1. Transformación β - $LiNaSO_4$ - Na_2SO_4

En las secuencias de cristalización dentro del sistema Na_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O con relaciones molares iniciales $[Na_2SO_4]/[Li_2SO_4] > 1$ se ha observado cómo los cristales de β - $LiNaSO_4$ que crecen en las proximidades de la interfase gel-metanol se transforman en la fase Na_2SO_4 (ver apartado 5.2.1).

La transformación $\beta\text{-LiNaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ es precedida por la nucleación heterogénea orientada de cristales de Na_2SO_4 sobre la superficie de los cristales prismáticos de $\beta\text{-LiNaSO}_4$. Las zonas próximas a las superficies de macla (0001) de los cristales de $\beta\text{-LiNaSO}_4$ resultan lugares energéticamente favorables para que se produzca dicha nucleación (ver fig.5.26). Posteriormente, el crecimiento de los cristales de Na_2SO_4 tiene como consecuencia la disolución local de los cristales de $\beta\text{-LiNaSO}_4$. Tanto el crecimiento de Na_2SO_4 como la disolución de $\beta\text{-LiNaSO}_4$ son procesos simultáneos y acoplados que conducen al avance de la transformación. El resultado final es la formación de un agregado orientado de cristales de Na_2SO_4 que pseudomorfiza al cristal inicial de $\beta\text{-LiNaSO}_4$. La fig.5.27 muestra en detalle uno de estos agregados de numerosos individuos igualmente orientados con respecto al substrato. Como se puede apreciar, la transformación se ha producido tan sólo en la mitad de un cristal de $\beta\text{-LiNaSO}_4$.

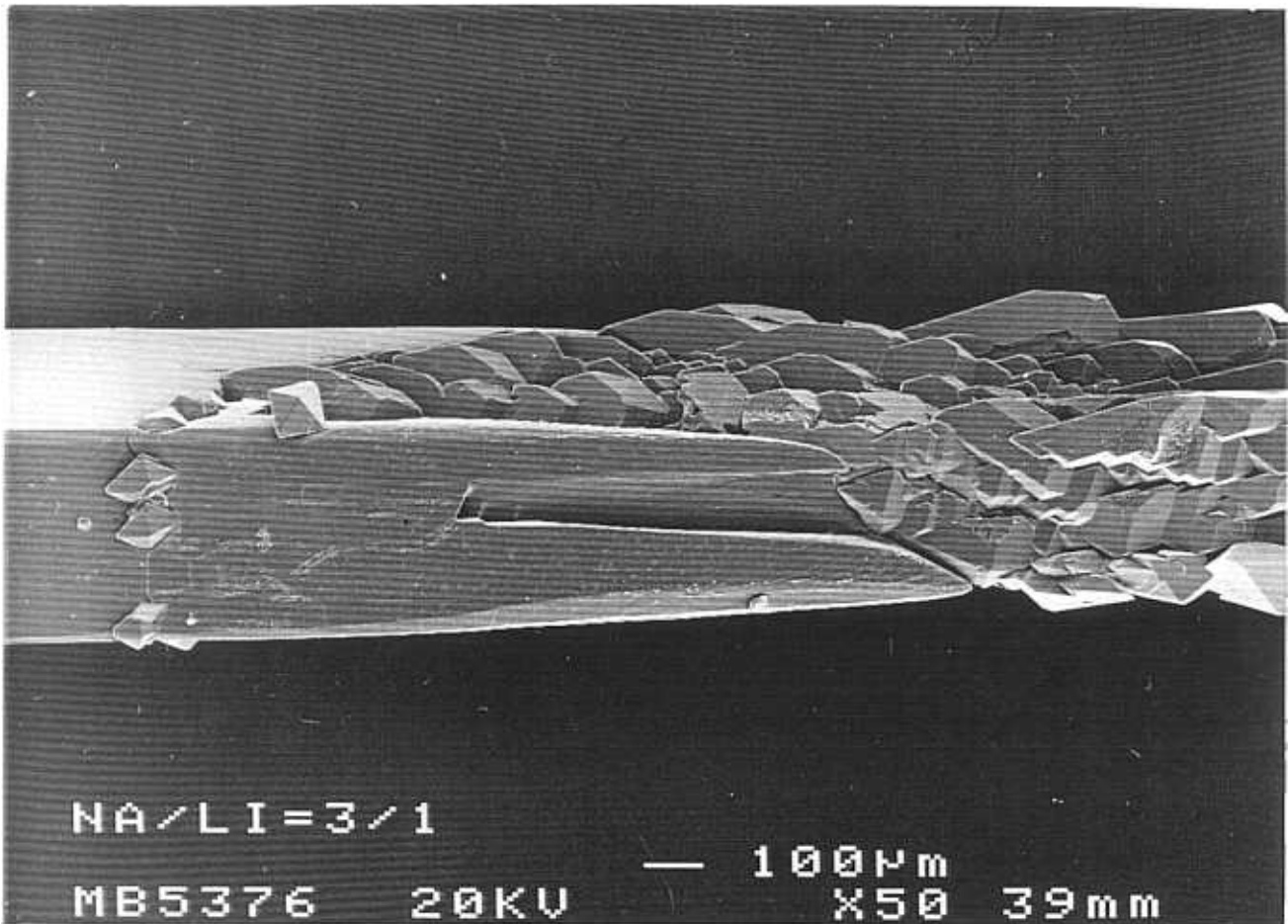


Fig. 5.26. Cristal de β -LiNaSO₄ parcialmente pseudomorizado por un agregado de cristales de Na₂SO₄.

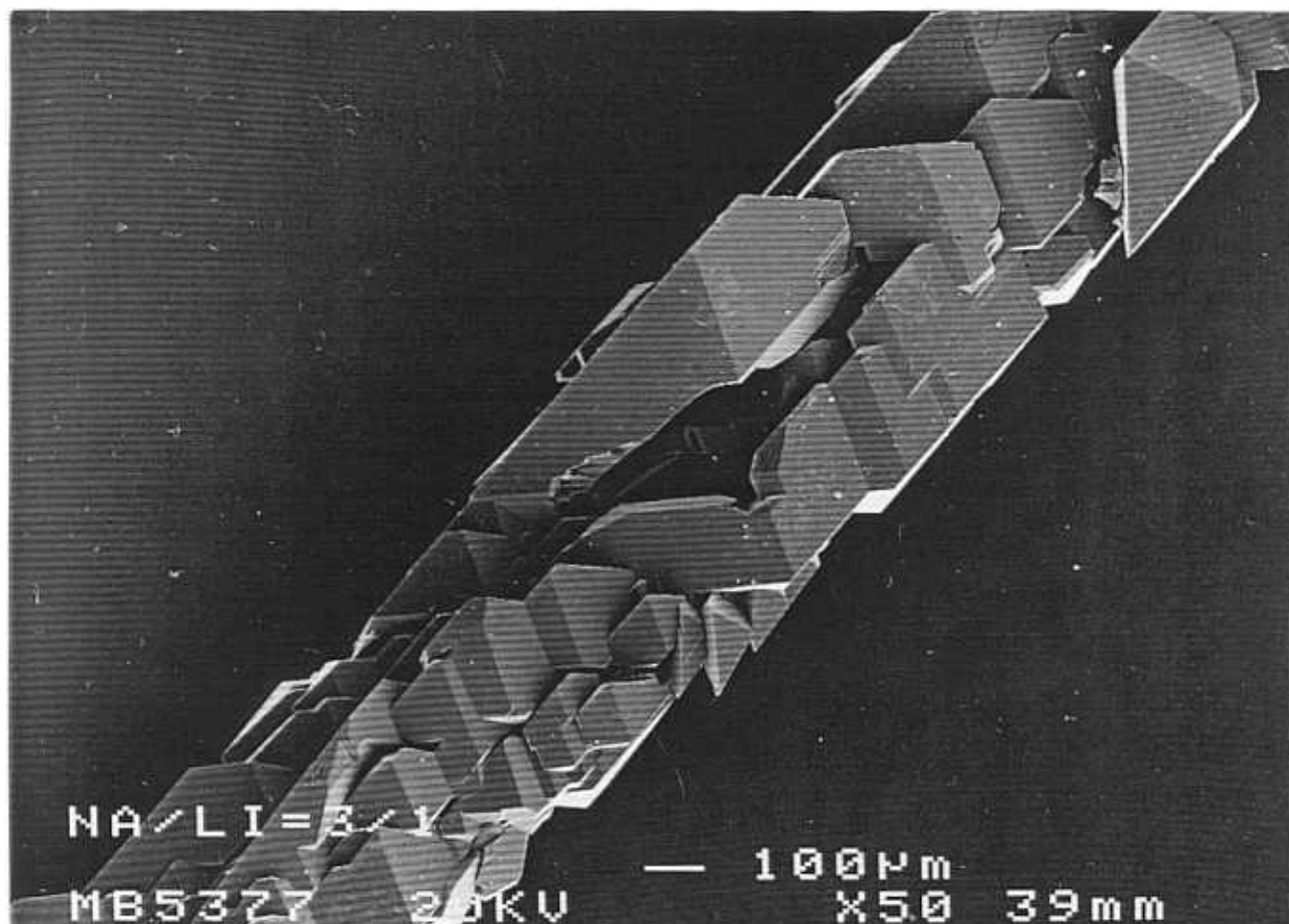


Fig. 5. 27. Detalle de la transformación β -LiNaSO₄- Na₂SO₄.

Como puede verse en el detalle de la figura 5.27 los cristales de Na₂SO₄ que pseudomorfizan a un cristal de β -LiNaSO₄ presentan su típica morfología dominada por la bipirámide {111} y modificada por las caras de prisma {110}. La orientación de todos los cristales que conforman el agregado tiene como característica principal el paralelismo de la de la cara (111) del Na₂SO₄ y la dirección [001] del β -LiNaSO₄.

Asimismo, la dirección $[10\bar{1}]$ de los cristales Na_2SO_4 se dispone formando un ángulo próximo a los 60° con respecto al eje c_0 del cristal de $\beta\text{-LiNaSO}_4$ que constituye la fase inicial. El problema que supone la desaparición de la fase original a medida que progresa la transformación topotáctica ha impedido realizar más medidas goniométricas, las cuales permitirían, como en el caso de los crecimiento epitaxiales tratados en el apartado anterior, determinar de forma precisa las relaciones estructurales existentes entre las fases implicadas en la transformación. A pesar de ello, parece claro que la forma en que se produce el avance de la topotaxia $\beta\text{-LiNaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ se encuentra controlado por el carácter pseudo-hexagonal de las estructuras de ambos compuestos, así como por la distribución de los grupos sulfato en ellas (Hilmy, 1953). En la figura 5.28 se muestran dos proyecciones de las estructuras del $\beta\text{-LiNaSO}_4$ y del Na_2SO_4 en las que se pueden apreciar claras similitudes topológicas.

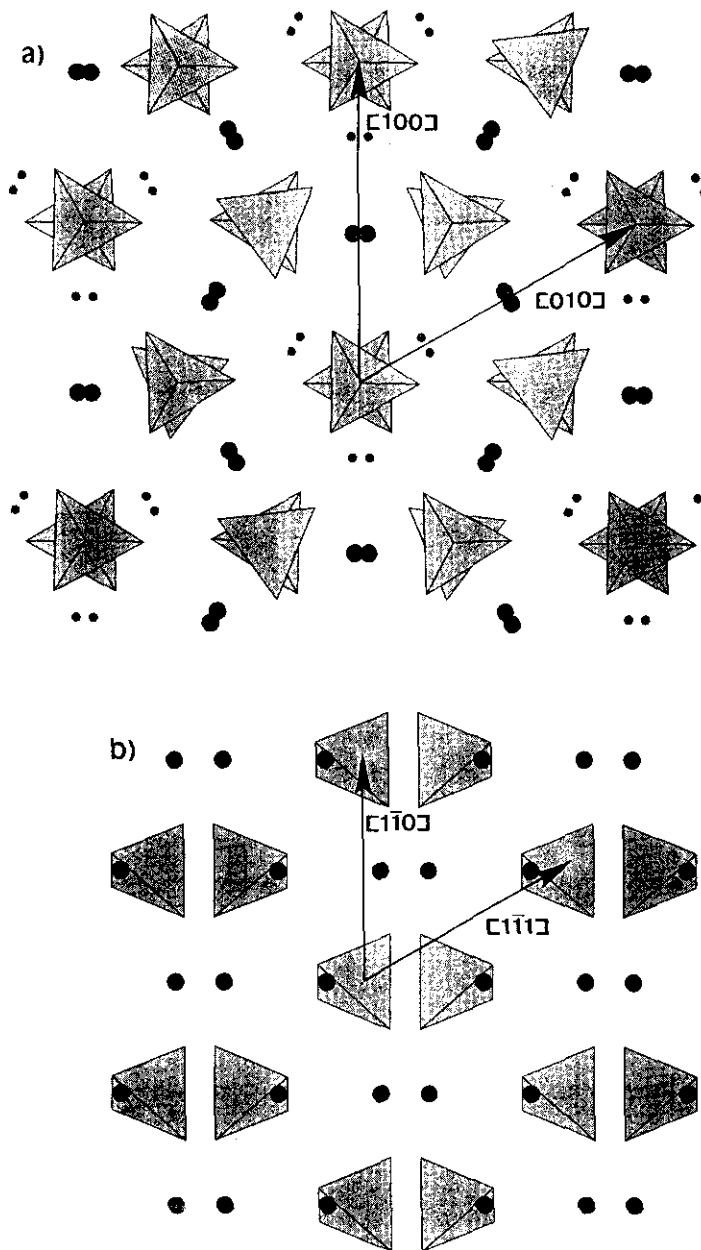


Fig. 5. 28. a) Proyección según [001] de la estructura del β -LiNaSO₄ y b) proyección según [110] de la estructura del Na₂SO₄.

5.5.2. Transformación β -LiRbSO₄-Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O

Dentro del sistema Rb₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O se ha observado la transformación β -LiRbSO₄-RbLi₃(SO₄)₂·H₂O. Esta transformación tiene lugar cuando las relaciones molares de la solución de partida se encuentran en el rango $1 > [\text{Rb}_2\text{SO}_4]/[\text{Li}_2\text{SO}_4] > 1/4$.

Después de que se produce el crecimiento de cristales de β -LiRbSO₄, los cuales forman complicadas maclas por combinación de maclas similares a las de tipo aragonito, se inicia un proceso de reemplazamiento de los cristales maclados de por un agregado de cristales alargados de Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O (ver fig. 5.29). La disposición de estos últimos es aleatoria sin que se haya observado ninguna relación cristalográfica con el sustrato.

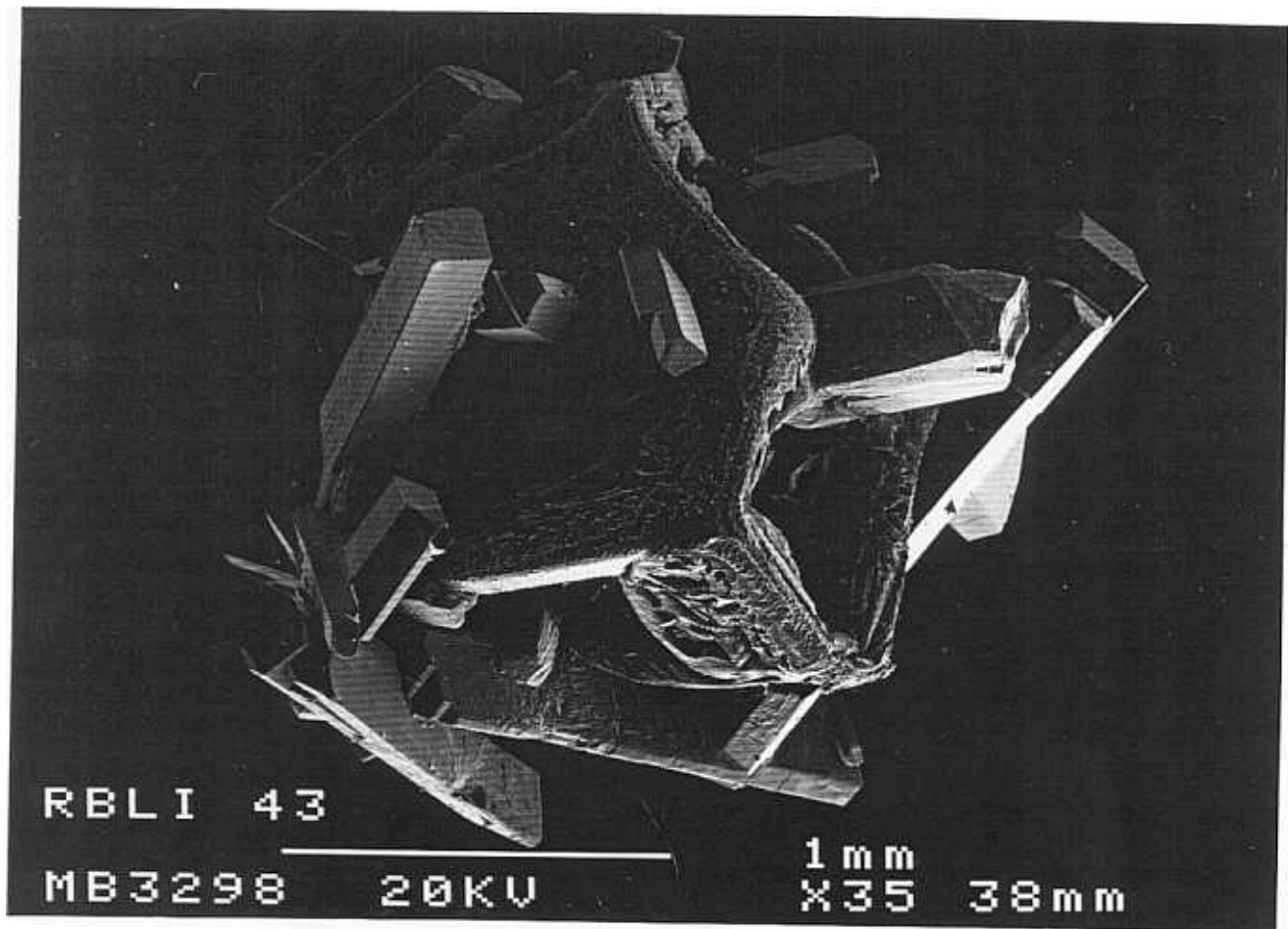


Fig. 5.29. Cristal maclado de β -LiRbSO₄ reemplazado por un agregado de cristales de $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

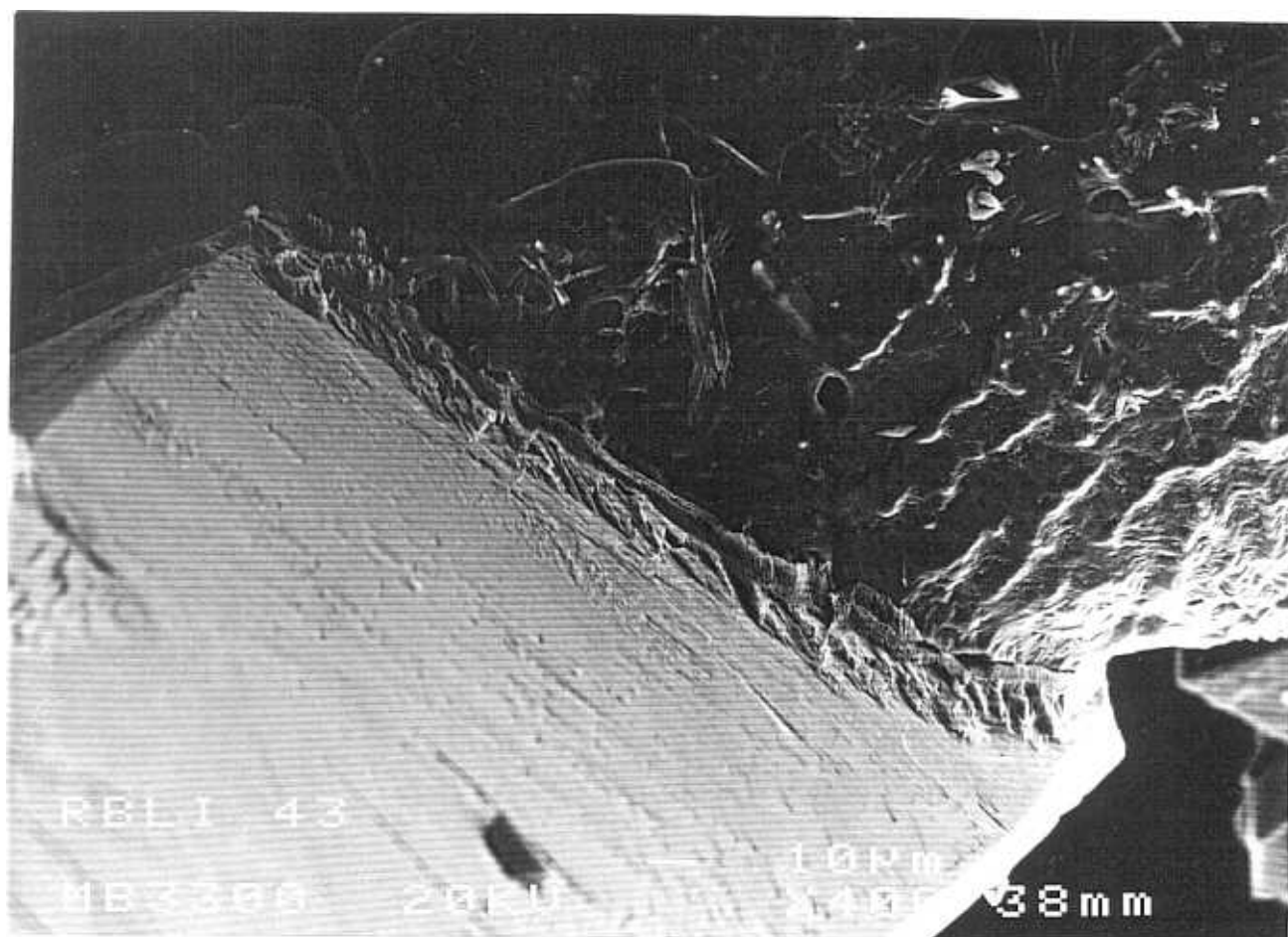


Fig. 5.30. Detalle de la interfase $\beta^V\text{-LiRbSO}_4\text{-Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ durante la transformación.

La falta de regularidad de la disposición de los cristales $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ con respecto a la fase inicial $\beta\text{-LiRbSO}_4$ se debe, por una parte, al gran número de orientaciones que muestran los individuos de forma el substrato maclado y, por otra, a la baja simetría de la nueva fase. Ambas características reducen de manera importante el control estructural que pueda existir sobre la transformación $\beta\text{-LiRbSO}_4\text{-RbLi}_3(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. En tal situación, el avance de la transformación

dependerá de las condiciones del medio de cristalización y, en particular, de la interfase existente entre ambos compuestos. Como se ve en el detalle de la figura 5.30, el paso de la superficie parcialmente disuelta del β -LiRbSO₄ a los cristales de Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O es gradual. Este hecho pone de manifiesto la existencia de una película de solución de muy pequeño espesor que permite el avance de la transformación y la substitución de los cristales de β -LiRbSO₄ por el compuesto Li₃Rb(SO₄)₂·H₂O. La presencia de dicha lámina de solución favorece la reorganización del entramado constituido por anillos de tres tetraedros LiO₄ y tres tetraedros SO₄, común a las dos estructuras, y permite una mayor movilidad a los átomos de litio que deben ser incorporados a la nueva estructura.

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones mas importantes a las que se ha llegado durante la realización de esta tesis doctoral son las siguientes:

1) La interpretación de la conducta de cristalización de los sistemas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ dentro de un gel TMS y por “drowning out” requiere un conocimiento previo del comportamiento en condiciones de equilibrio. Por ello se han construido los diagramas ternarios para los tres sistemas mediante el método de Schreinemaker. Asimismo se han determinado las curvas de solubilidad en solvente mixto $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ para las fases sólidas posibles dentro de dichos sistemas.

2) La morfología de las curvas de solubilidad $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ para las fases sólidas indica que la adición de CH_3OH implica una reducción de la región de las soluciones subsaturadas en los diagramas ternarios $\text{M}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Rb}$).

3) Durante la construcción experimental del diagrama $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ se ha obtenido una extensa región de cristalización para la fase $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Esta fase no ha sido previamente registrada en la literatura especializada por lo que puede considerarse un compuesto nuevo.

4) Se ha realizado una caracterización del compuesto $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, consistente en la determinación de su estructura por difracción de rayos X y en la obtención del espectro vibracional en la región infrarroja. Asimismo se ha estudiado el comportamiento termogravimétrico de esta fase a través de ATD y TG.

La estructura del $\text{Li}_3\text{Rb}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ está constituida por tetraedros de SO_4 y LiO_4 . Estos últimos son irregulares y formados por tres oxígenos pertenecientes a los

grupos SO_4 y uno correspondiente a la molécula de agua. Los grupos comparten sus vértices para dar lugar a anillos de seis tetraedros (tres de SO_4 y tres de LiO_4), en una disposición similar a la que se observa en las estructuras tipo β -tridimita. Los átomos de Rb se sitúan en las cavidades del entramado tetraédrico.

5) Se ha estudiado el comportamiento de nucleación por "drowning out" de las fases sólidas presentes en los tres sistemas $\text{M}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Rb}$). Con este fin se han derivado teóricamente las expresiones para la sobresaturación (ΔS) y la velocidad de sobresaturación ($V_{\Delta S}$). Los experimentos realizados muestran que, para todos los compuestos estudiados, existe una relación lineal entre $\text{Ln}\Delta S_{max}$ y $\text{Ln}V_{\Delta S}$, del tipo $\text{Ln}\Delta S_{max} = m\text{Ln}V_{\Delta S} + \text{Ln}K_n$

6) Las similitudes de las rectas de ajuste $\text{Ln}\Delta S_{max} = m\text{Ln}V_{\Delta S} + \text{Ln}K_n$ indican una conducta de nucleación análoga para todos los sulfatos estudiados.

7) Se han obtenido monocristales de $\beta\text{-LiNaSO}_4$, $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ y $\beta^v\text{-LiRbSO}_4$ en el interior de un gel de TMS mediante la técnica de "drowning out" y a 50 °C. Las morfologías de crecimiento de estos cristales se han comparado con las morfologías teóricas de Donnay-Harker. Para el $\beta\text{-LiNaSO}_4$ se ha considerado también la morfología de crecimiento teórica obtenida por el método de Hartman-Perdok. Las desviaciones con respecto a las previsiones teóricas se han interpretado teniendo en cuenta los elevados niveles de sobresaturación y las características específicas del medio de cristalización.

8) Se han estudiado las secuencias de cristalización por "drowning out" a 50°C dentro de los sistemas ternarios $\text{M}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, y utilizando un gel de TMS como medio de difusión. Para ello se ha partido de soluciones intersticiales del gel con

diferentes relaciones molares $[M_2SO_4]/[Li_2SO_4]$ iniciales. Cada relación de partida nos sitúa en una región determinada de los diagramas de fases, lo cual condiciona la evolución general del sistema.

8) Durante la exploración experimental de las diferentes trayectorias de saturación por “drowning out” a 50 °C dentro de los tres sistemas M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O se han observado inversiones en las secuencias de precipitación, transformaciones de fases y procesos de disolución-recristalización. Todos estos fenómenos, no previstos por los diagramas de fases, son indicativos de condiciones metaestables con distintos grados de alejamiento del equilibrio y han sido interpretados teniendo en cuenta la influencia de factores cinéticos.

9) Se han estudiado las morfologías de todas las fases sólidas obtenidas en las secuencias de cristalización por “drowning out” a 50°C dentro de los sistemas ternarios M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O .

10) En los tres sistemas estudiados se ha observado el desarrollo de epitaxias de un sulfato monocatónico sobre uno doble: $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ - β - $LiNaSO_4$; $(NH_4)_2SO_4$ - β'' - $LiNH_4SO_4$ y Rb_2SO_4 - β^v - $LiRbSO_4$.

11) El sobrecrecimiento orientado de cristales de $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ sobre un substrato de β - $LiNaSO_4$ tiene como principal relación de epitaxia el paralelismo entre las direcciones $[010]_{SLM}$ y $[001]_{SLS}$, siendo los planos de contacto más frecuentes $(101)_{SLM}$ sobre $(11\bar{2}0)_{SLS}$ ó $(2\bar{1}\bar{1}0)_{SLS}$.

Los desajustes entre las direcciones coincidentes $[001]_{SLM} // [001]_{SLS}$ y $[10\bar{1}]_{SLM} // [\bar{1}10]_{SLS}$ contenidas en las caras de adherencia, tienen un valor de 1,20 % y 19,14 %, respectivamente. Existe además otro par de direcciones no exactamente

coincidentes ($[12\bar{1}]_{\text{SLM}}$ y $[\bar{1}11]_{\text{SLS}}$), pero entre las que el desajuste angular es muy pequeño ($4,56^\circ$), y los periodos de translación son semejantes (con un desajuste del 11,67 %). Por otra parte, la diferencia entre los espaciados de los planos $(101)_{\text{SLM}}$ y $(11\bar{2}0)_{\text{SLS}}$ ó $(2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{SLS}}$ es del 0,26 %. Este hecho favorece el desarrollo de intercrecimientos entre las dos fases bajo determinadas condiciones de cristalización.

12) El crecimiento epitaxial de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sobre la superficie de los cristales de $\beta''\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ se produce con paralelismo de los planos $(101)_{\text{SA}}$ y $(010)_{\text{SAL}}$. En ocasiones también se ha observado la relación de epitaxia $(010)_{\text{SA}} // (010)_{\text{SAL}}$.

Cuando $(101)_{\text{SA}}$ se dispone paralelo a $(010)_{\text{SAL}}$ el desajuste entre las direcciones $[010]_{\text{SA}}$ y $[100]_{\text{SA}}$ es de un 13,50 %, mientras que para las direcciones perpendiculares y contenidas en los planos de adherencia (i.e. $[10\bar{1}]_{\text{SA}}$ y $[001]_{\text{SAL}}$) el desajuste es prácticamente nulo, si se consideran los periodos de repetición de los grupos SO_4^- . En el caso de que los planos $(010)_{\text{SA}}$ y $(010)_{\text{SAL}}$ sean paralelos los desajustes entre los pares de direcciones coincidentes $[100]_{\text{SA}}-[100]_{\text{SAL}}$ y $[001]_{\text{SA}}-[001]_{\text{SAL}}$ son de 0,72 % y 12,90 %, respectivamente.

13) El sobrecrecimiento orientado $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$ representa un caso de epitaxia más complicado que los anteriores debido a la complicada asociación de cristales maclados que exhibe el substrato $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$. A pesar de ello se ha determinado como relación de epitaxia más probable el paralelismo entre el plano (001) del Rb_2SO_4 y el plano (110) del $\beta^{\text{V}}\text{-LiRbSO}_4$. Dentro de estos planos las direcciones coincidentes son: $[100]_{\text{SR}} // [\bar{1}10]_{\text{SRL}}$ y $[010]_{\text{SR}} // [001]_{\text{SRL}}$

El valor del parámetro de desajuste calculado para las direcciones $[100]_{\text{SR}}$ y $[\bar{1}10]_{\text{SRL}}$ es de 1,15 %. mientras que para las direcciones perpendiculares a las anteriores ($[010]_{\text{SR}}$ y $[001]_{\text{SRL}}$) el desajuste es del 11,84 %.

14) En las tres epitaxias estudiadas se observa como el valor del desajuste para un par de direcciones es muy bajo, mientras que para las direcciones perpendiculares es considerablemente mayor, pero dentro de los límites requeridos para la nucleación coherente. Se trata, por tanto, de epitaxias controladas por una condición de paralelismo entre un par de direcciones, aunque con un relativo carácter bidimensional

15) Las condiciones de alta sobresaturación a las que se han producido las epitaxias, así como el desarrollo de un número relativamente bajo de núcleos tridimensionales sobre un mismo sustrato, permiten proponer un mecanismo de tipo Volmer-Weber como mecanismo generador de dichas epitaxias. Considerando el modelo de Volmer-Weber, en el que la adhesión cristal-sustrato es débil ($\Delta\alpha > 0$; $\alpha_s \ll 2\alpha$), las variantes orientacionales de los cristales epitaxiales en un mismo sustrato deben interpretarse como respuestas a distintas condiciones de crecimiento a escala microscópica.

16) En algunas secuencias de cristalización dentro de los sistemas M_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O se han observado fenómenos de transformación, los cuales muestran características muy diferenciadas. Así, la transformación β - $LiNaSO_4$ - Na_2SO_4 representa un claro ejemplo de transformación topotáctica en el que el control estructural juega un papel esencial. La transformación β^v - $LiRbSO_4$ - $Li_3Rb(SO_4)_2 \cdot H_2O$ consiste, por el contrario, en un cambio de fase sin control estructural en el que el mecanismo de transformación solución interpuesta es especialmente patente.

7. BIBLIOGRAFÍA

- BARONNET, A. (1993). Some intergrowths and overgrowths among layer silicates as pictured by HREM-AEM. *Terra Abstracts*, p. 394.
- BAUER, E. & POPPA, H. (1972). *Thin Solids Films* 12, 167.
- BJERRUM, N. (1926) K. Danske vidensk. Selsk., n° 9; "Selected Papers", p. 108, Einar Munksgaard, Copenhagen (1949)
- BOISTELLE, R. & RINAUDO, C. (1981). Phase transition and epitaxies between hydrated orthorhombic and anhydrous monoclinic uric acid crystals. *Journal of Crystal Growth*, 53: 1-9
- BONEV, I.K. (1993) Non-equilibrium highly anisometric crystals and whiskers of galena. *Mineralogical Magazine*, 57, 231-240
- BOURNE, J.R. & DAVEY, R.J. (1976a). The role of solvent-solute interactions in determining crystal growth mechanisms from solution. I. The surface entropy factor. *Journal of Crystal Growth*, 36: 278-286.
- BOURNE, J.R. & DAVEY, R.J. (1976b). The role of solvent-solute interactions in determining crystal growth mechanisms from solution. II. The growth kinetics of hexamethylene tetramine. *Journal of Crystal Growth*, 36: 287-296.
- BOUTZ, M.M.R. & WOENSDREGT, C.F. (1993). Theoretical growth forms of natural garnets. *Journal of Crystal Growth*, 134: 325-336.
- CALVACA, L. & NARDELLI, M. (1952). Sistema ternario: Na₂SO₄-Li₂SO₄-H₂O a 27,0° ed 45,6°. *Gazz. chim. Ital*, 82: 394.
- CARDEW, P.T. & DAVEY, R.J. (1985). The kinetics of solvent-mediated phase transformations. *Proceedings Royal Society of London, A* (398): 415-428.
- CATTY, M. & FERRARIS, G. (1976). Twinning by merohedry and crystal structure determination. *Acta Cryst.*, A32: 163-167.
- CHATTERJI, A.C. & SINGH, R.N. (1958). Nucleation from quiet supersaturated solutions of alkali halides. Part 1. Potassium and ammonium chlorides bromides and solides.
- CHERNOV, A.A. (1984). *Modern Crystallography III. Crystal Growth*. Springer Series in Solid-State Sciences, 36. 517 págs.
- CODY, A.M. & CODY, R.D. (1995). Dendrite formation by apparent repeated twinning of calcium oxalate dihydrate. *Journal of Crystal Growth*, 151: 369-374.
- DAVEY, R.J. (1986). The role of the solvent in crystal growth from solution. *Journal of Crystal Growth*, 76: 637-644.

- DOLLASE, W.A. (1969). NH_4LiSO_4 : A variant of the general trydimite structure. *Acta Cryst.* B25, 2298-2302.
- DONNAY, J.D.H. & HARKER, D. (1937). A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *American Mineralogist*, 22: 446-467.
- DOWTY, E. (1976). Crystal structure and crystal growth: I. The influence of internal structure on morphology. *Amer. Mineral.* 61, 448-459.
- DOWTY, E. (1980). Computing and drawing crystal shapes. *Amer. Mineral.* 65, 465-471.
- DUHLEV, R.; BALAREW, Chr. (1987). Double Salt Formation in $\text{MBr}_2\text{-M}'\text{Br}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{MCl}_2\text{-M}'\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ Systems (M, M' = Mg, Ca, Mn, Zn, Cd). *Z. anorg. allg. Chem.*, 549; 225-232
- FERNÁNDEZ-DÍAZ, L., PUTNIS, A. & CUMBERBATCH, T.J. (1990). Barite nucleation kinetics and the effect of additives. *European Journal of Mineralogy*, 2: 495-501.
- FLEET, M.E.; ANGELI, N. & PAN, Y. (1993). Oriented chlorite lamellae in chromite from the Pedra Branca Mafic-Ultramafic Complex, Ceará, Brazil. *Amer. Mineral.* 78; 68-74
- GINDE, R.M. & MYERSON, A.S. (1993). Effect of impurities on cluster growth and nucleation. *Journal of Crystal Growth*, 126: 216-222.
- GLIKIN, A.E. & KAULINA, T.V. (1988). The kinetic model of epitaxial crystallization. Proceedings of the Russian Mineralogical Society, 117, 609-615. (in ruso).
- HARTMAN, P. (1956). An Approximate Calculation of Attachment Energies for Ionic Crystals. *Acta Crystallographica*, 9: 569-572.
- HARTMAN, P. (1980a). The attachment energy as a habit controlling factor. II. Application to anthracene, tin tetraiodide and orthorhombic sulphur. *Journal of Crystal Growth*, 49: 157-165.
- HARTMAN, P. (1980b). The attachment energy as a habit controlling factor. III. Application to corundum. *Journal of Crystal Growth*, 49: 166-170.
- HARTMAN, P. (1988). *Morphology of crystals*. Part A, Chap. 4: Modern PBC theory. In: Sunagawa, I. (Ed.). Terra Sci. Pub. Co.
- HARTMAN, P. & BENNEMA, P. (1980). The attachment energy as a habit controlling factor. I. Theoretical considerations. *Journal of Crystal Growth*, 49: 145-156.

- HARTMAN, P. & HEIJNEN, W.M.M. (1983). Growth mechanisms of a crystal face for which more than one surface structure is possible. *Journal of Crystal Growth*, 63: 261-264.
- HARTMAN, P. & PERDOK, W.G. (1955) On the relations between structure and morphology of crystals. I, II. *Acta Cryst.* 8, 49-52, 521-524.
- HILMY, M.E. (1953). Structural crystallographic relation between potassium sulfate and some other synthetic sulfate minerals. *American Mineralogist*, 38: 118-135.
- JACKSON, K.A.; GILMER, G.H.; TEMKIN, D.E.; WEINBERG, J.D. & BEATTY, K. (1993). Non-equilibrium phase transformations. *Journal of Crystal Growth*, 128: 127-138
- JONES, A.G. & MYDLARZ, J. (1989). Continuous crystallization and subsequent solid-liquid separation of potassium sulphate. Part I: MSMPR Kinetics. *Chemical Engineering Res. Des.*, 67: 283-293.
- JONES, A.G., BUDZ, J. & MULLIN, J.W. (1987). Batch crystallization and solid-liquid separation of potassium sulphate. *Chemical Engineering Science*, 42(4): 619-629.
- KARPÍŃSKI, P.H., BUDZ, J. & MYDLARZ, J. (1985). Crystallization/precipitation from aqueous solutions induced by an organic solvent. En: *International Symposium-Workshop on particulate and multi-phase processes and 16th Annual Meeting of the Fine particle Society*, Miami Beach, Florida.
- KUBOTA, N., FUJISAWA, Y. & TADAKI, T. (1986). Calculation of supercooling temperature for primary nucleation of potassium nitrate from aqueous solution by the two-kind active site model. *Journal of Crystal Growth*, 74: 259-274.
- KUBOTA, N., FUJISAWA, Y. & TADAKI, T. (1988). Effect of volume on the supercooling temperature for primary nucleation of potassium nitrate from aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*, 89: 545-552.
- LE LAY, G. & KERN, R. (1978). Physical methods used for the characterization of modes of epitaxial growth from the vapor phase. *Journal of Crystal Growth*, 44: 197-222
- LENTZ, A., FETZER, Th., VOITENLEITNER, Th., HAUBER, D. & ABOU-EL-WAFR. (1990). Supersaturation by gelling: Gel-grown single crystals of Metal (II) corboxylates. *Crystal Research and Technology*, 25: 391-396.
- LIU, X.Y., BOEK, E.S., BRIELS, W.J. & BENNEMA, P. (1995). Prediction of crystal growth morphology based on structural analysis of the solid-fluid interface. *Nature*, 374: 342-345.

- LONSDALE, K. (1968). Epitaxy as a growth factor in urinary calculi and gallstones. *Nature*, 217: 56-58
- MADLUNG, E. (1918) Das elektrische Feld in Systemen von regelmässig angeordneten Punktladungen. *Phys. Z.* 19, 524-533.
- MOROSIN, B. & SMITH, D.L. (1967). The crystal structure of Lithium Sodium Sulfate. *Acta Cryst.* 22, 906-910.
- MULLIN, J.W. (1993) *Crystallization*. 3rd edition. Butterworths.
- MULLIN, J.W., TEODOSSIEV, N. & SÖHNEL, O. (1989). Potassium sulphate precipitation from aqueous solution by salting-out with acetone. *Chemical Engineering Processes*, 26: 93-99.
- MYDLARZ, J. & JONES, A.G. (1989). Continuous crystallization and subsequent solid-liquid separation of potassium sulphate. Part II: Slurry filtrability. *Chemical Engineering Res. Des.*, 67: 294-300.
- NICOLIS, G. y PRIGOGINE, I. (1994). *La estructura de lo complejo. En el camino hacia una nueva comprensión de las ciencias*. Alianza editorial.
- NÝVILT, J. (1968). *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press.
- NÝVLT, J., SÖHNEL, O., MATUCHOVA, M. & BROUL, M. (1985). *The kinetics of Industrial Crystallization*. Elsevier.
- ORTOLEVA, P.J. (1990). Role of the attachment kinetic feedback in the oscillatory zoning of crystal grown from melts. *Earth-Sciences Reviews*, 29: 3-8
- ORTOLEVA, P.J.; MERINO, E.; MOORE, C. & CHADAM, J. (1987). Geochemical self-organization I: reaction-transport feedbacks and modeling approach. *American Journal of Science*, 287: 979-1007
- PINA, C.M.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, L.; J. LÓPEZ-GARCÍA & PRIETO, M. (1995) Growth of LiNaSO_4 and $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: epitaxy and intergrowth phenomena. *Journal of Crystal Growth*, 148: 283-288
- PINA, C.M.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. & PRIETO, M. (1996). Topotaxy relationships in the transformation phosgenite-cerussite. *Journal of Crystal Growth*, 158: 340-345
- PINA, C.M.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. & PRIETO, M. (1996). Crystallization of β'' - LiNH_4SO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in gels: growth morphology and epitaxy phenomena. *Journal of Crystal Growth* (en prensa).
- POLAK, W. & SANGWAL, K. (1995). Modelling the formation of the solute clusters in aqueous solutions of ionic salts. *Journal of Crystal Growth*, 152: 182-190.

- PRIETO, M., FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. & LÓPEZ-ANDRÉS, S. (1991). Spatial and evolutionary aspects of nucleation in diffusing-reacting systems. *Journal of Crystal Growth*, 108: 770-778.
- PRIETO, M., PUTNIS, A. & FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. (1990). Factors controlling the kinetics of crystallization: supersaturation evolution in a porous medium. Application to barite crystallization. *Geological Magazine*, 127: 485-495.
- PRIETO, M., PUTNIS, A. & FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. (1993). Crystallization of solution of solid solutions from aqueous solution in a porous medium: zoning in (BaSr)SO₄. *Geological Magazine*, 130 (3): 287-299
- PRIETO, M., PUTNIS, A., FERNÁNDEZ-DÍAZ, L., & LÓPEZ-ANDRÉS, S. (1994). Metastability in diffusing-reacting systems. *Journal of Crystal Growth*, 142: 225-235.
- PRYWER, J. (1995). Three-dimensional model of faces disappearance in crystal habit. *Journal of Crystal Growth*, 155: 254-259.
- PUTNIS, A.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. & PRIETO, M. (1992). Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba,Sr)SO₄ solid solution. *Nature*, v358, 6389: 743-745
- RAO, C.N. & RAO, K.J. (1978). *Phase Transitions in Solids*. McGraw-Hill.
- REEDER, R.J.; FAGIOLI, R.O. & MEYERS, W.J. (1990). Oscillatory zoning of Mn in solution-grown calcite crystals. *Earth-Science Reviews*, 29: 39-46
- REEDER, R.J. & PROSKY, J.L. (1986). Compositional sector zoning in dolomite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 56: 237-247.
- RIUS, J. & MIRATVILLES, C. (1991). An atomicity-constrained least squares Phase refinement method. *Acta Cryst. A* 47: 567-571.
- ROBINSON, R.A. & STOKES, R.H. (1955). *Electrolyte solutions*. Butterworths.
- RULL, F. (1995). Raman spectroscopic study of the ion association in lithium sulphate aqueous solutions. *Z. Naturforsch.*, 50a: 292-300.
- RULL, F. & SOBRÓN, F. (1994). Band profile analysis of the Raman Spectra of sulphate ions in aqueous solutions. *Journal of Raman Spectroscopy*, 25: 693-698.
- SAMILOV, O.Ya (1965). *Structure of aqueous electrolyte solutions and the hydration of ions*. Consultants Bureau.

- SANGWAL, K. (1989). On the estimation of surface entropy factor, interfacial tension, dissolution enthalpy and metastable zone-width for substances crystallizing from solution. *Journal of Crystal Growth*, 97: 393-405.
- SCHREINEMAKERS, F.A.H. (1893). Graphische Ableitungen aus den Lösungsisothermen eines Doppelsalzes und seiner Komponenten und mögliche Formen der Umwandlungskurve. *Z. Phys. Chem.* 11, 75.
- SEARL, A. (1990). Complex sector zonation in ankerite: geochemical controls on crystal morphology and intersector element partitioning. *Miner. Mineral*, 54: 501-507
- SHELDRIK, G.M. (1993) *SHELXL-93. Program for crystal structure refinement*. University of Cambridge, England.
- SÖHNEL, O.; GARSIDE, J.; JANCIC, S. J. (1977). Crystallization from solution and the thermodynamics of electrolytes. *Journal of Crystal Growth*, 39: 307-314.
- SOLTZBERG, L.J.; FAOOIANO, S.A.; GRIFFITH, L.D.; HIDEK, L.E.; OFEK, S.A. & SUAREZ, L.L. (1994). Mechanism of Crystal Dendrite Formation in KNO_3 . *Acta Cryst*, B50, 518-524
- SRINIVASAN, K., ANBUKUMAR, S. & RAMASAMY, P. (1995). Mutual solubility and metastable zone width of $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ - KH_2PO_2 mixed solutions and growth of mixed crystals. *Journal of Crystal Growth*, 151: 226-229.
- SUN, B.N., HARTMAN, P. & WOENSDREGT, C.F. (1990). Structural morphology of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Journal of Crystal Growth*, 100: 605-614.
- TANISAKI, S.; MASHIYAMA, H.; HASEBE, K.; SHIROISHI, Y. & SAWADA, S. (1980). Room-temperature phase of lithium rubidium sulphate. *Acta Cryst*, B36: 3084-3085
- VAN DER MERWE, J.H. (1949). Misfitting monolayers and oriented overgrowth. *Disc. Faraday Soc.*, 5, 201-214.
- VAN DER MERWE, J.H. (1975). Theory of epitaxial interfaces. *Crystal Growth and Characterization*.
- VOGELS, L.J.P., VERHEIJEN, M.A. & BENNEMA, P. (1991). On the morphology of β - K_2SO_4 type structures: theory and observation. *Journal of Crystal Growth*, 110: 604-616.
- WALTON, A.G. (1969). Nucleation in liquids and solutions. En Zettlemoyer, A.C., ed., *Nucleation*. Marcel Dekker, p.225-307.
- WANG, Y. and MERINO, E. (1992). Dynamic model of oscillatory zoning of trace elements in calcite: Double layer, inhibition, and self-organization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 587-596.

WOENSDREGT, C.F. (1992a). Computation of surface energies in a electrostatic point charge model: I. Theory. *Phys. Chem. Minerals*, 19: 52-58.

WOENSDREGT, C.F. (1992b). Computation of surface energies in a electrostatic point charge model: II. Application. *Phys. Chem. Minerals*, 19: 59-69.

WOENSDREGT, C.F. (1992c). Structural morphology of analbite: The influence of the substitution of K by Na on the crystal morphology of alkali feldspars. *Zeitschrift für Kristallographie*, 201: 1-7.

WOENSDREGT, C.F. (1993). Hartman-Perdok Theory: Influence of Crystal Structure and Crystalline on Crystal Growth. *Faraday Discussions*, 95: 97-107.

WYCKOFF, R.W.G. (1965). *Crystal Structures*, vol.3. Interscience.