

## Determinación precisa de los parámetros cristalográficos de la sacarosa pura y con impurezas usando difracción de Rayos X

Santiago Ameneiro, ICINAZ; Fabio Fajardo, ACC; Denys Simón, Comité Estatal de Estadísticas, Ángel Dago, CENIC; Ramón Pomés, ACC y Manuel Wong, ICINAZ

### RESUMEN

---

En este trabajo reportamos las variaciones de los parámetros de la celda unitaria de cristales de sacarosa crecidos a partir de soluciones con impurezas de NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> y CaSO<sub>4</sub> (25000 ppm) y con sobresaturaciones de 0,035 a 50°C.

Las mediciones se realizaron en un difractómetro automático de polvos y los picos fueron registrados discretamente con una precisión de 0,005° y con un tiempo de conteo que garantiza un error estadístico menor que el 1%. El cálculo de los parámetros y sus errores se realizó usando un programa diseñado anteriormente por los autores.

Se encontraron diferencias significativas en los parámetros *b* de las celdas unitarias de los cristales crecidos en presencia de los cuatro tipos de impurezas en las soluciones. Estas diferencias reflejan cambios en el empaquetamiento de las moléculas de sacarosa lo que se explica por cambios en la efectividad de los grupos OH de éstas para formar enlaces de hidrógeno entre las moléculas debido a la presencia de estas sales.

## ABSTRACT

---

In this work we report the changes of the unit cell parameters of sucrose crystals grown from solutions with NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> and CaSO<sub>4</sub>. Crystals were grown from solutions with supersaturation of 0,035, temperature of 50 °C and without stirring. Salt concentration in sucrose solutions was in every case 25000 ppm.

Measurements were made in an automatic powder diffractometer and the peaks were registered discretely with a precision of 0,005° and a counting time that guarantee a statistical error smaller than 1 %. The computation of the parameters and the errors were done automatically using a program made by the authors.

We found significant differences in the b parameters of unit cells of crystals grown from the four types of impure sucrose solutions used compared with the respective parameters of the crystals grown from pure sucrose solutions. This differences involve changes in the packing of sucrose molecules in the crystals; this is explained by the changes in the effectiveness of OH groups of sucrose molecules to form hydrogen bonds on account of the presence of these impurities in the sucrose solutions.

## INTRODUCCIÓN

---

En anteriores trabajos /1-3/ se han reportado los resultados encontrados del efecto que sobre la velocidad de crecimiento de monocristales de sacarosa ejercen distintas sales inorgánicas de sodio, potasio y calcio presentes en la solución a partir de la cual crecen.

Estos resultados pueden resumirse en que la presencia de estas sales disminuye la velocidad de crecimiento de los cristales de sacarosa, siendo mayor este efecto a medida que aumentaba la concentración de las mismas.

Se planteó entonces como hipótesis, que este efecto se producía debido a la interacción de los iones que forman la sal con los grupos polares OH de las moléculas de sacarosa, restándole efectividad a los mismos para la formación de los enlaces de hidrógeno entre las distintas moléculas, dificultando así la formación del cristal.

En busca de evidencias que confirmen esta hipótesis, nos propusimos como objetivo, en el presente trabajo, la determinación precisa de los parámetros cristalográficos de la celda unitaria de los cristales crecidos a partir de soluciones que contienen NaCl, CaCl<sub>2</sub>, KCl y CaSO<sub>4</sub> y de cristales crecidos a partir de solución pura y compararlos entre sí, ya que los cambios estructurales en los cristales están asociados a cambios energéticos en los mismos, los cuales son reflejo de las condiciones en que tuvo lugar el crecimiento.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los cristales de sacarosa utilizados en el experimento fueron crecidos bajo las siguientes condiciones:

1. Sobresaturación de la solución igual a 0,035 donde la sobresaturación está definida por la relación  $(C-C_0)/C_0$ , en la cual  $C$  es el % de sacarosa en la solución sobresaturada y  $C_0$  es el % de sacarosa en la solución saturada.
2. La temperatura a la cual se realizó el crecimiento fue de 50 °C.
3. Los cristales fueron crecidos sin agitación de la solución, lo que corresponde a una velocidad relativa cristal-solución prácticamente nula.
4. Las concentraciones de impurezas utilizadas fueron: 25000 ppm de NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> y CaSO<sub>4</sub>.

En la determinación precisa de los parámetros cristalográficos de la celda elemental para cualquier simetría, Cernohorsky /4/ demostró que el error en el cálculo de éstos depende del ángulo  $\theta$  del máximo de difracción, del error  $\Delta\theta$  con que se mide dicho ángulo, de los índices de Miller (hkl) del máximo, así como de la exactitud con que se conoce la longitud de onda empleada en el experimento y que podemos representar como:

$$\Delta a \equiv f(\theta_i, \Delta\theta_i, h_i k_i l_i, \Delta\lambda)$$

En la determinación de la posición de la línea ( $\theta_i$ ), se utilizan generalmente dos criterios: la posición del máximo y la del centro de gravedad del perfil de la línea /5/. La elección de una u otra forma depende de las características del patrón de difracción obtenido en el experimento. Cuando el perfil del máximo es lo suficientemente estrecho, ambos criterios de medición pueden ser utilizados indistintamente, siendo más útil la posición del máximo por su simplicidad. En el presente trabajo la posición de la línea fue determinada mediante la posición del máximo debido a la calidad del patrón de difracción obtenido.

Es conocido la existencia de diferentes fuentes de errores sistemáticos, cuyas causas son físicas, geométricas e instrumentales del experimento /6/. Los autores en el trabajo /7/ demuestran que la acción sobre la posición del máximo de difracción de los diferentes errores sistemáticos presentes en el método difractométrico es comparable con la corrección introducida mediante el uso de un patrón externo, estando la diferencia dentro del error experimental de medición. En la corrección de las mediciones de los máximos de difracción para los diferentes cristales de sacarosa estudiados se utilizó en calidad de patrón externo NaCl tomado de un bloque monocristalino al que se le conocía el parámetro de la red con un error relativo de 3 partes por 100000.

Es imprescindible la selección adecuada de los máximos de difracción para el cálculo preciso de los parámetros de la celda elemental de forma que los índices de Miller correspondan a los más sensibles a éstos para la simetría del cristal estudiado, conjugado a su vez con la calidad del máximo de difracción (máximo intenso y bien definido para ángulos  $\theta$  grandes).

Por ejemplo, para un sistema ortogonal (ver Gráfico 1) se representa el plano (601) en los ejes a, c y en línea de trazos las posiciones de los planos (601)' y (601)'' si los parámetros c y a variaran la mitad respectivamente.

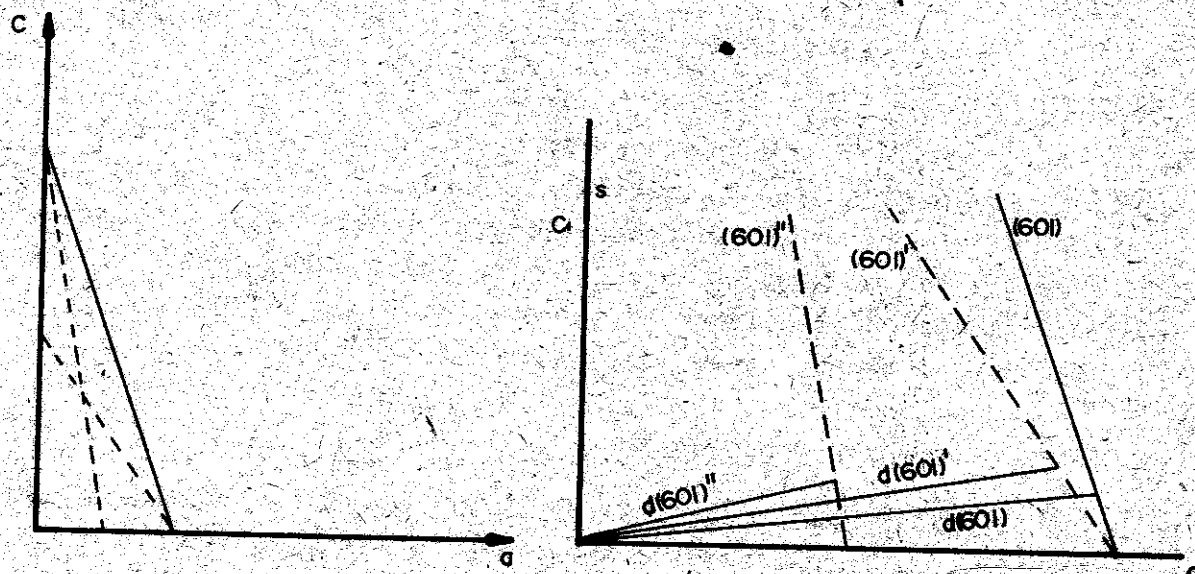


GRAFICO 1

Es evidente que los índices del plano analizado es más sensible al parámetro a que al parámetro c. Generalizando esta idea se propone en /8/ criterios de selección para todas las simetrías, siendo específicamente para el sistema monoclinico el siguiente criterio de selección:

Para el parámetro a:  $kb^* \ll ha^* \gg lc^*$

" " " b:  $ha^* \ll kb^* \gg lc^*$

" " " c:  $ha^* \ll lc^* \gg kb^*$

" " "  $\beta$ : h, l mínimos, k máximo y  $ha^* \ll lc^*$

donde  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  son los parámetros recíprocos.

Los parámetros se calculan partiendo de la solución del sistema de ecuaciones que se obtiene de la forma cuadrática del sistema monoclinico:

$$\frac{1}{d_i^2} = Ah_1^2 + Bk_1^2 + Cl_1^2 - Eh_1l_1$$

$$A = \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} ; B = \frac{1}{b^2} ; C = \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta} ; E = \frac{2 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

Para la evaluación de los errores se diferencian las expresiones que se obtienen de la solución del sistema. Para el valor del error final se toma como criterio la ley de la adición de los errores casuales independientes de la forma:

$$\Delta A = \frac{\sum_{i \neq j \neq s \neq t}^4 \left| \Delta \left( \frac{1}{d_i^2} \right) \right| = \begin{vmatrix} k_j^2 & l_j^2 & h_j l_j \\ k_s^2 & l_s^2 & h_s l_s \\ k_t^2 & l_t^2 & h_t l_t \end{vmatrix}}{\delta}$$

$$\delta = \begin{vmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & h_1 l_1 \\ h_2^2 & k_2^2 & l_2^2 & h_2 l_2 \\ h_3^2 & k_3^2 & l_3^2 & h_3 l_3 \\ h_4^2 & k_4^2 & l_4^2 & h_4 l_4 \end{vmatrix}$$

De forma similar se calculan  $\Delta B$ ,  $\Delta C$  y  $\Delta E$ . Y los errores son:

$$\Delta a = a \left( \left| \frac{\Delta A}{2A} \right| + \left| \cot \beta \cdot \Delta B \right| \right)$$

$$\Delta b = b \left( \left| \frac{\Delta B}{2B} \right| \right)$$

$$\Delta c = c \left( \left| \frac{\Delta C}{2C} \right| + \left| \cot \beta \cdot \Delta B \right| \right)$$

$$\Delta E = \cot \beta \left( \left| \frac{\Delta E}{E} \right| + \left| \frac{\Delta A}{2A} \right| + \left| \frac{\Delta C}{2C} \right| \right)$$

En el trabajo /9/ se propone un sistema ortonormalizado de cálculo preciso de los parámetros cristalográficos basado en estas ideas.

Para la elección de los máximos de difracción con los índices de Miller que cumplieran las exigencias de selección ya discutidas, se procedió a la asignación de índices de los máximos presentes en el patrón obtenido experimentalmente mediante la comparación con el patrón teórico calculado con el programa *SIMULATION* /10/, instrumentado por los autores en la computadora EC-1022, utilizándose como datos de entrada las coordenadas de las posiciones de los átomos del cristal de sacarosa pura, que fueron calculados por Hansen en el trabajo /10/ de refinamiento de esta estructura donde se reporta un valor final del factor R igual a 0,025. Los

máximos seleccionados que mejor satisfacen las exigencias pedidas en el patrón de difracción son: (241), (513), (502) y (214).

Las mediciones se realizaron en un difractómetro automático de polvos TUR-M62, con radiación  $K_{\alpha}$ -Fe filtrada ( $\lambda_{\alpha}$ ) = 1,93728 Å) registrándose el perfil de los picos mediante el registro discreto (por puntos) con una precisión de  $\Delta\theta = 0,005^{\circ}$  con tiempo de conteo que garantiza un error estadístico menor del 1 % y un campo difraccional de  $\frac{\text{sen}\theta}{\lambda} = 0,303 \text{ \AA}^{-1}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los parámetros precisos de los cristales crecidos en presencia de las diferentes impurezas.

TABLA 1. Parámetros de la celda elemental de cristales crecidos a partir de soluciones en presencia de las distintas impurezas (entre paréntesis el error en la última cifra)

| Conc. de impurezas          | a (Å)       | b (Å)      | c (Å)      | $\beta^{\circ}$ | V (Å <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------|-------------|------------|------------|-----------------|---------------------|
| 0                           | 10,8656 (8) | 8,6986 (4) | 7,7586 (6) | 102,948 (5)     | 714,66 (8)          |
| 25000 ppm NaCl              | 10,8644 (8) | 8,7025 (4) | 7,7583 (6) | 102,958 (5)     | 714,81 (8)          |
| 25000 ppm KCl               | 10,8631 (8) | 8,7038 (4) | 7,7615 (6) | 102,954 (5)     | 715,17 (8)          |
| 25000 ppm CaCl <sub>2</sub> | 10,8628 (8) | 8,7014 (4) | 7,7591 (6) | 102,945 (5)     | 714,76 (8)          |
| 25000 ppm CaSO <sub>4</sub> | 10,8658 (8) | 8,7005 (4) | 7,7586 (6) | 102,967 (5)     | 714,80 (8)          |

Es criterio común en las determinaciones cristalográficas que cuando la diferencia entre los parámetros análogos de las celdas unitarias es mayor o igual que dos veces el error, que se acepte que las diferencias encontradas entre ellos sean significativas. Siguiendo este criterio observamos que existen diferencias significativas entre los parámetros  $b$  de las celdas unitarias de los cristales crecidos en las cuatro soluciones impuras con respecto a igual parámetro de los cristales crecidos en solución pura, como se observa en la Tabla 2.

TABLA 2. Diferencia entre los parámetros de la celda elemental de los cristales crecidos con impurezas respecto a los crecidos en solución pura (entre paréntesis el error en la última cifra)

| Conc. de impurezas          | $\Delta a \times 10^{-4} \text{ \AA}$ | $\Delta b \times 10^{-4} \text{ \AA}$ | $\Delta c \times 10^{-4} \text{ \AA}$ | $\Delta \beta^{\circ} \times 10^{-3}$ | $\Delta V \times 10^{-2} \text{ \AA}^3$ |
|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|
| 25000 ppm NaCl              | - 12 (16)                             | 39 (9)                                | - 3 (12)                              | 10 (10)                               | 15 (16)                                 |
| 25000 ppm KCl               | - 25 (16)                             | 52 (9)                                | 29 (12)                               | 6 (10)                                | 51 (16)                                 |
| 25000 ppm CaCl <sub>2</sub> | - 28 (16)                             | 28 (9)                                | 5 (12)                                | - 3 (10)                              | 10 (16)                                 |
| 25000 ppm CaSO <sub>4</sub> | 2 (16)                                | 19 (9)                                | 0 (12)                                | 19 (10)                               | 14 (16)                                 |

En un cristal, el valor de los parámetros de la celda unitaria está determinado por el grado de empaquetamiento de los iones, átomos o moléculas que lo forman. En el caso de los cristales de sacarosa el empaquetamiento de las moléculas está determinado por los enlaces de hidrógeno que se forman, los cuales son 7 por cada unidad asimétrica incluyendo 2 intramoleculares.

Ya que los parámetros de la celda unitaria dependen del grado de empaquetamiento de las moléculas en el cristal, y que éste a su vez depende de los enlaces de hidrógeno existentes, podemos deducir que las variaciones encontradas en los parámetros de la celda se deben a variaciones en la orientación y energía de los enlaces de hidrógeno existentes.

Cualquier variación en la disposición espacial de las moléculas está asociada a una variación de la energía del cristal y, por tanto a una variación en el trabajo de formación del mismo. Esta variación se debe a la existencia de factores que alteran las condiciones de crecimiento del cristal. En nuestro caso el único factor diferente que existe en el crecimiento de los distintos cristales es la presencia o ausencia de impurezas en las soluciones a partir de las cuales crecieron.

De esta forma, la presencia de estas impurezas en las soluciones implica una alteración en la formación de los enlaces de hidrógeno y por ende a una alteración en la efectividad de los grupos polares OH de formar este tipo de enlaces.

## CONCLUSIONES

---

Se encontraron diferencias significativas entre los parámetros  $b$  de los cristales crecidos en presencia de NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> y CaSO<sub>4</sub> e igual parámetro de los cristales crecidos a partir de soluciones puras de sacarosa. Estas diferencias implican variaciones en el grado de empaquetamiento de las moléculas en el cristal lo que se explica por la alteración de la efectividad de los grupos OH de las moléculas de sacarosa de formar puentes de hidrógeno entre sí debido a la presencia de estas impurezas.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- / 1/ Ameneiro, S.  
Rev. Cubana de Física, IV(1), 1984.
- / 2/ Ameneiro, S. y R. Pomés  
Notas de Física, UNAM, 6(2), 1983.
- / 3/ Ameneiro, S.; M. Wong y R. Pomés  
Rev. Cubana de Física, V(2), 1985.
- / 4/ Cernohorsky, M.  
Prace Brnenske Zaklad. CSAV, 31(2), 1959.

- / 5/ Taylor, J.; M. Mack y W. Parrish  
Acta Cryst., 17, 1229, 1964.
- / 6/ Jeiker, D.W. y L.S. Levie  
Rentgenoskalia Difraktsionetria, Fizmatizd, Moscú, 1963.
- / 7/ Durruthy, G., F. Fajardo y R. Pomés  
Revista Cubana de Física (en imprenta).
- / 8/ Afonina, G.G.; S.K. Filatov y V.A. Frank-Kamenetskii  
Kristallografiya, 17, 214, 1972.
- / 9/ Durruthy, G.; F. Fajardo y R. Pomés  
Rev. Cubana de Física, 1(2), 1981.
- / 10/ Hanson, J.C.; L.C. Sisko y L.L. Jansen  
Acta Cryst., B29, 797, 1973.
- / 11/ Brown, G.M. y H.A. Levy  
Science, 141(6), 1963.