

II Concurso de Cristalografía en la Escuela de Cantabria



Protocolo de Cristalización

Dr. Manuel de Pedro del Valle
depedrovm@unican.es



Contenido del kit:

- Una bolsa con 300 gr de ADP
- Un vaso de plástico con tapa de plástico
- Una caja de poliestireno

ADP → $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Dihidrógeno fosfato amónico

Fosfato monoamónico



Manual

<http://www.trianatech.com/images/stories/divulgacion/ManualKitCristalizacion.pdf>

Material adicional necesario:

- Una fuente de calor
- Un recipiente con un volumen de un litro **Graduado**
- Utensilio para agitar (varilla de vidrio)
- Material absorbente (papel secante)
- Material aislante para asir el recipiente (guantes)
- Termómetro de laboratorio
- Balanza



EXPERIMENTO 1: concentración 300g/500ml = 600g/l

- Verter el contenido de la bolsa (300g) en el recipiente elegido
- Añadir 500ml de agua
- Agitar
- Poner a calentar el recipiente
- Agitar de vez en cuando para favorecer la disolución





EXPERIMENTO 1: concentración 300g/500ml = 600g/l

- Pueden quedar insolubles
- No es necesario filtrar la disolución
- Apagar la fuente de calor y dejar enfriar unos minutos ($<80^{\circ}$)
- Verter la disolución en el vaso de plástico que estará dentro de la caja de poliestireno
- Tapar el vaso y la caja y dejar reposar durante dos o tres días





EXPERIMENTO 1: concentración 300g/500ml = 600g/l

- Se formará un agregado de cristales
- Sacar el agregado de la disolución y eliminar algunos cristales para dar la forma deseada al agregado que servirá de semilla para un posterior experimento.
- Los cristales eliminados pueden reciclarse





EXPERIMENTO 2: concentración 250g/500ml = 500g/l

- Semilla obtenida en el experimento 1
- 1500gr /3000ml
- Un cubo
- Caja de poliestireno de 25x25x25 cm
- Dejar enfriar (<math><50^\circ</math>)



Tras 7 días





EXPERIMENTO 2: concentración 250g/500ml = 500g/l

- Los restos de cristal que sobren de modificar la semilla se pueden usar como soluto
- La disolución debe cubrir sobradamente la semilla para que esta pueda crecer bien hacia arriba
- Si no se dispone de un recipiente lo suficientemente grande para calentar la disolución puede calentarse en dos (o más) recipientes y verter el contenido de ambos a la vez
- No verter la disolución directamente sobre la semilla ya que se disolvería más rápido



EXPERIMENTO 2: concentración $250\text{g}/500\text{ml} = 500\text{g/l}$

La nucleación cristalina es un proceso probabilístico. Aunque se controlen absolutamente los parámetros y se realicen dos experimentos absolutamente idénticos los cristales resultantes no tienen por qué ser iguales

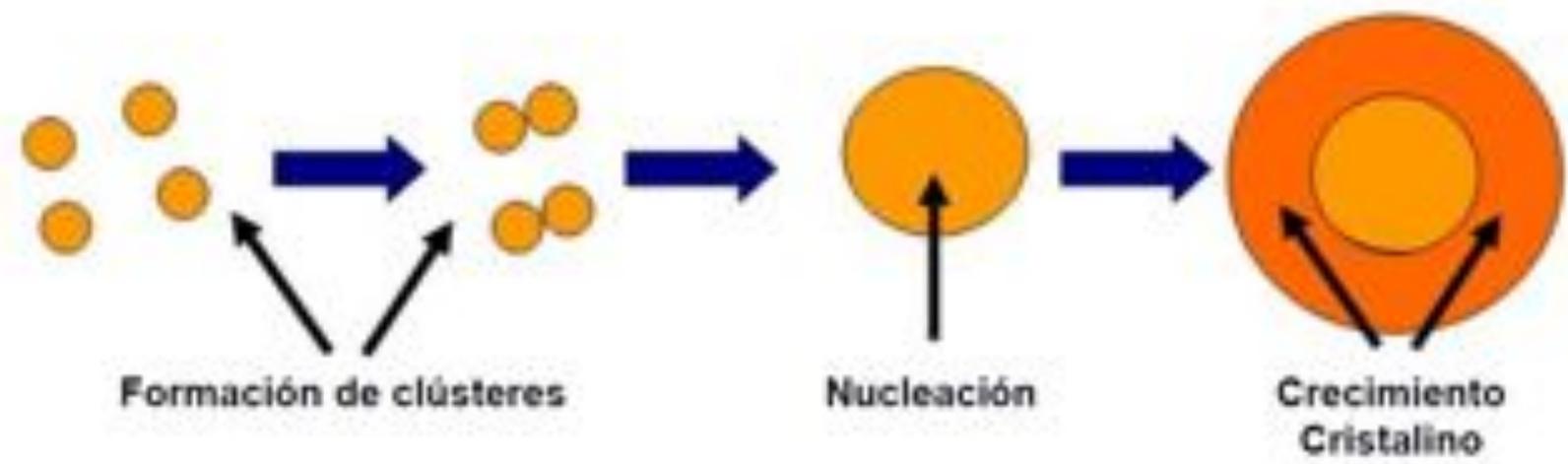
ETAPAS DE LA CRISTALIZACION



1. Sobresaturación

2. Nucleación

3. Crecimiento cristalino



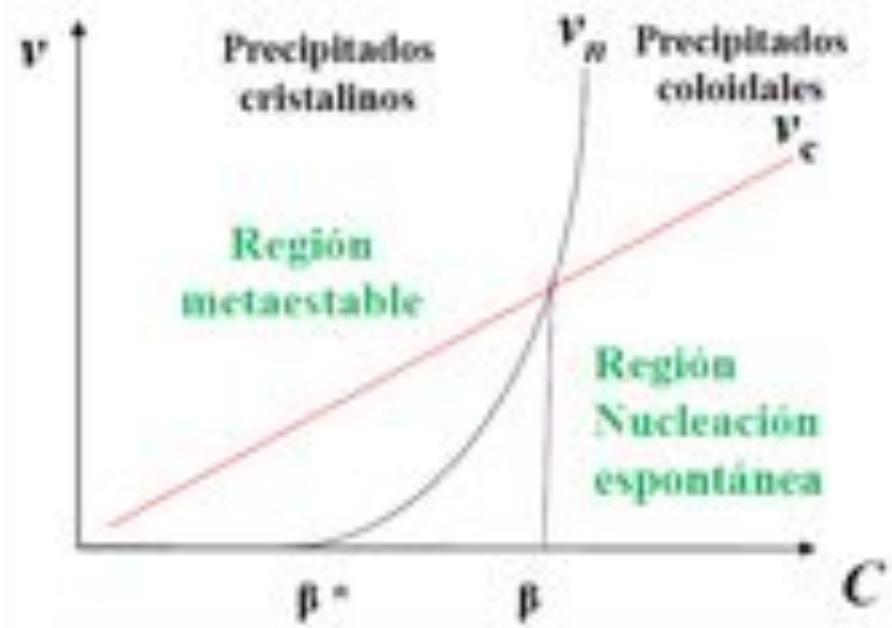


- a) Velocidad de cristalización**
- b) Solvente**
- c) Zonas de nucleación preferente**
- d) Inestabilidad térmica**
- e) Impurezas**
- f) Vibraciones externas**
- g) Grado de sobresaturación**



a) Velocidad de cristalización

Expresión que representa a la velocidad de cristalización: $v_c = k C$



Cristales grandes crecen a expensas de los más pequeños

Los cristales crecen hasta alcanzar el equilibrio de solubilidad

Formación lenta: granos grandes

Formación rápida: granos pequeños

Condiciones óptimas entre crecimiento cristalino y tamaño:
sobresaturación infinitesimal y tiempo muyyyy largo



b) Solvente



1. Influye en el mecanismo de crecimiento de cristales
2. Puede incorporarse a la red cristalina
3. Solubilidad solo moderada (evitar alta sobresaturación)
4. Regla útil: emplear la menor cantidad de solvente en los experimentos
5. Regla de "oro": "Lo semejante disuelve a lo semejante"
6. Explorar varios disolventes y mezclas



c) Zonas de nucleación preferente

d) Inestabilidad térmica

e) Impurezas

f) Vibraciones externas

El descuido de
estos **FACTORES**,
puede conducir a
cristales pequeños

¿Cómo se puede evitar?

Recipientes poco rayados
Reduciendo las impurezas

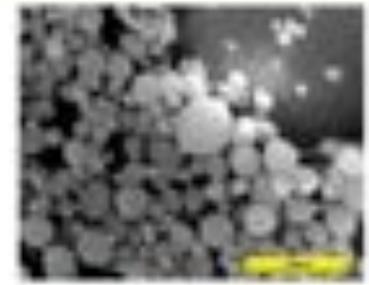
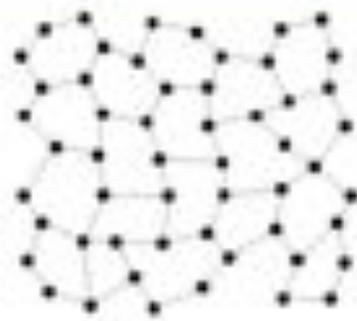
Evitando el polvo
Controlando la T

No alterar la zona
¡Paciencia!

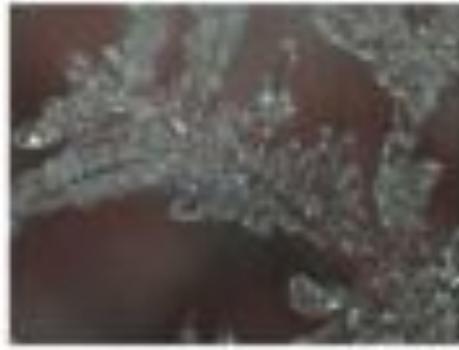
FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CRISTALIZACION



Sobresaturación
extremadamente alta
Nucleación amorfa



Sobresaturación alta
Dentritas: agregados
ramificados que se alejan de
la superficie nucleante



Sobresaturación baja
o media:
crecimiento **bidimensional**
o **superficial**



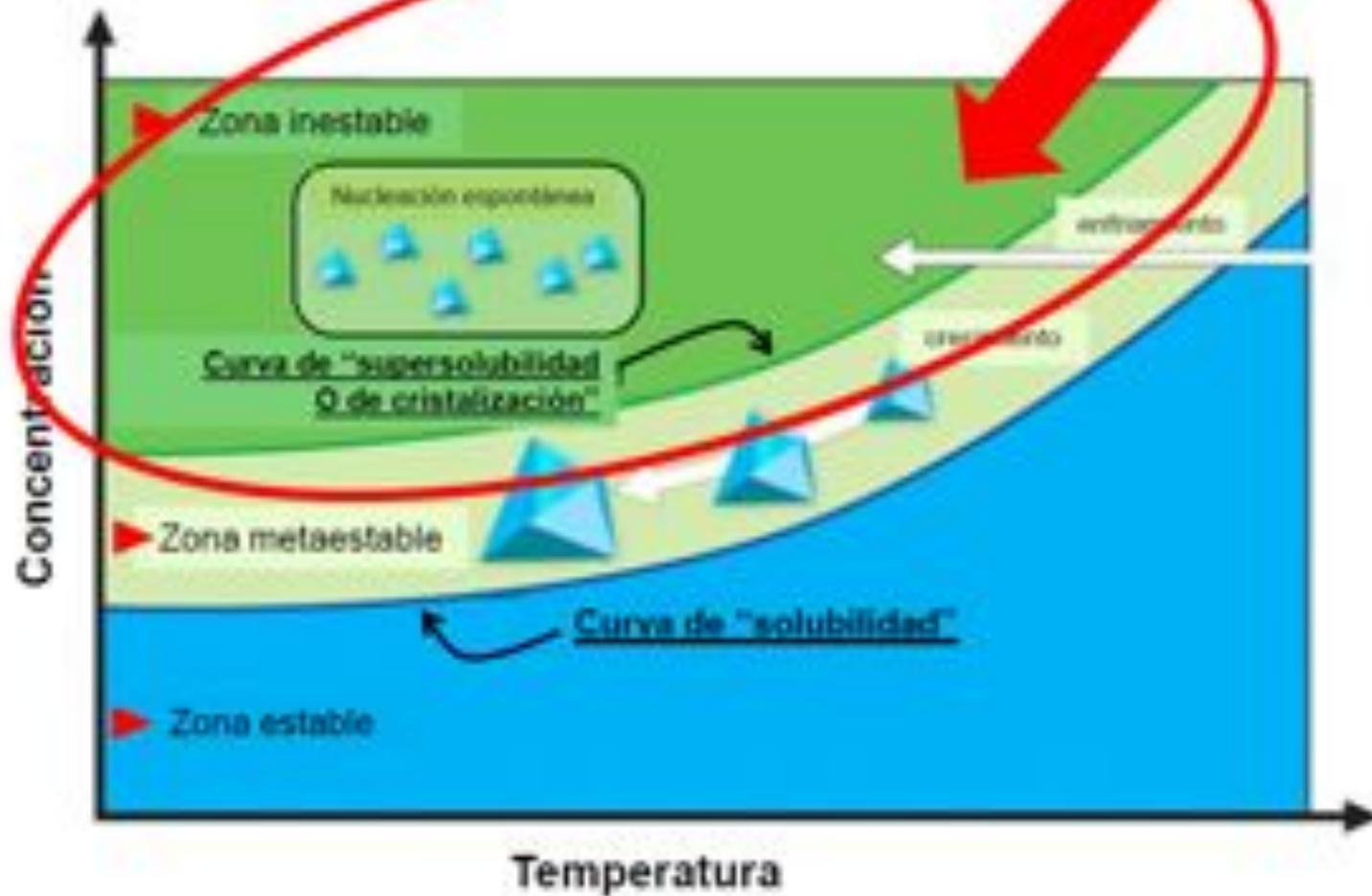
g) Grado de sobresaturación



CRISTALIZACION: CURVA DE SOLUBILIDAD



▶ zona inestable:
sobresaturación alta

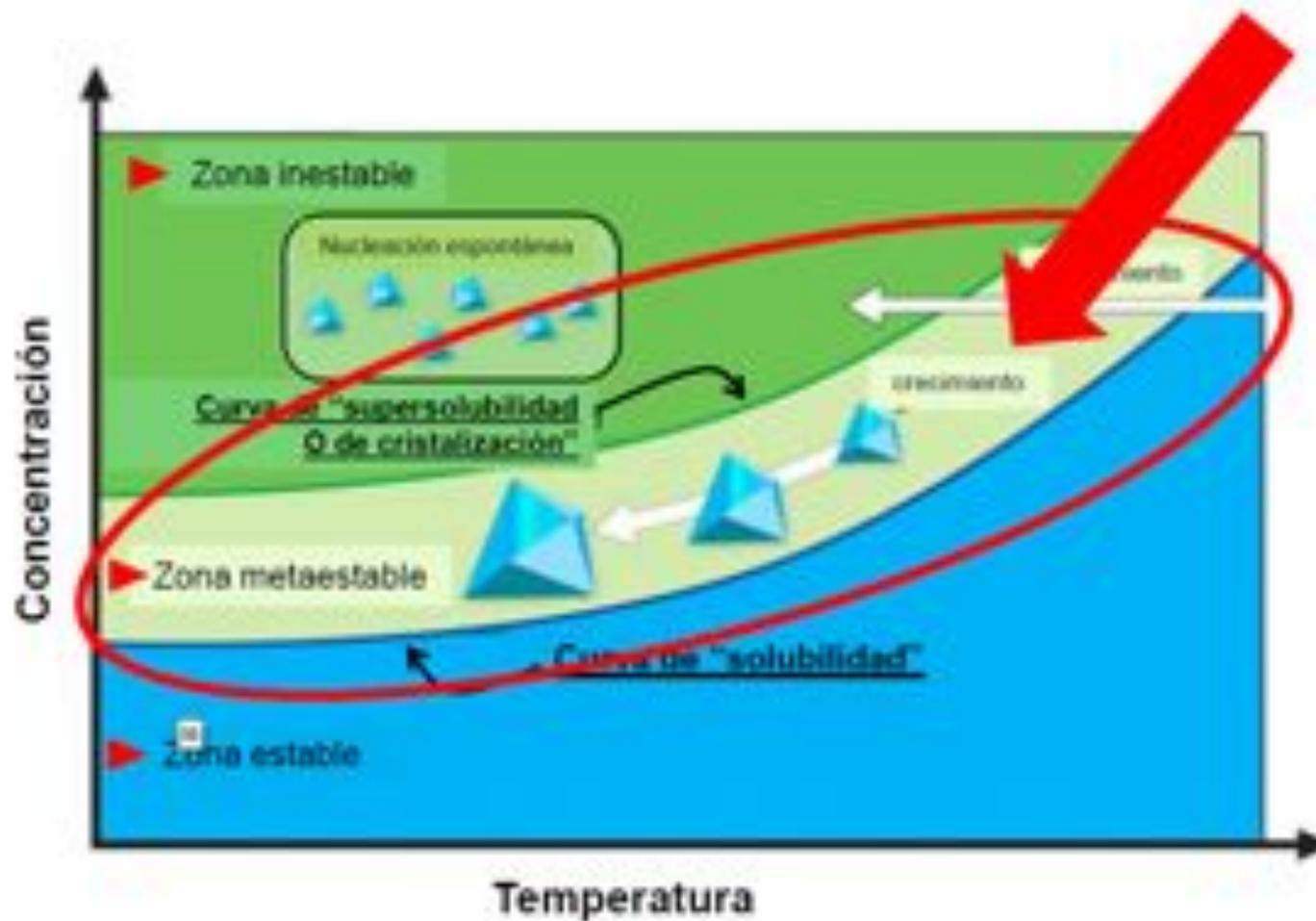




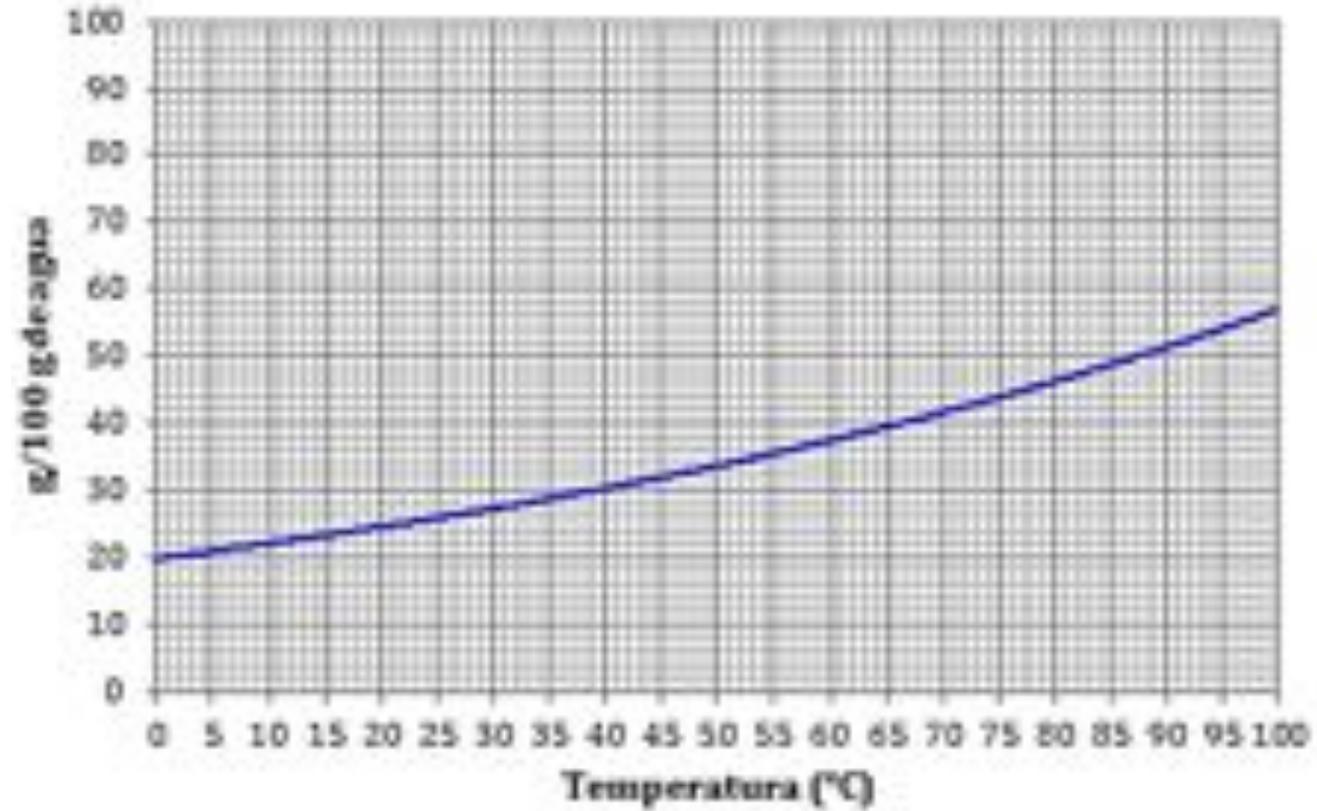
CRISTALIZACION: CURVA DE SOLUBILIDAD



▶ zona metaestable: sobresaturación óptima

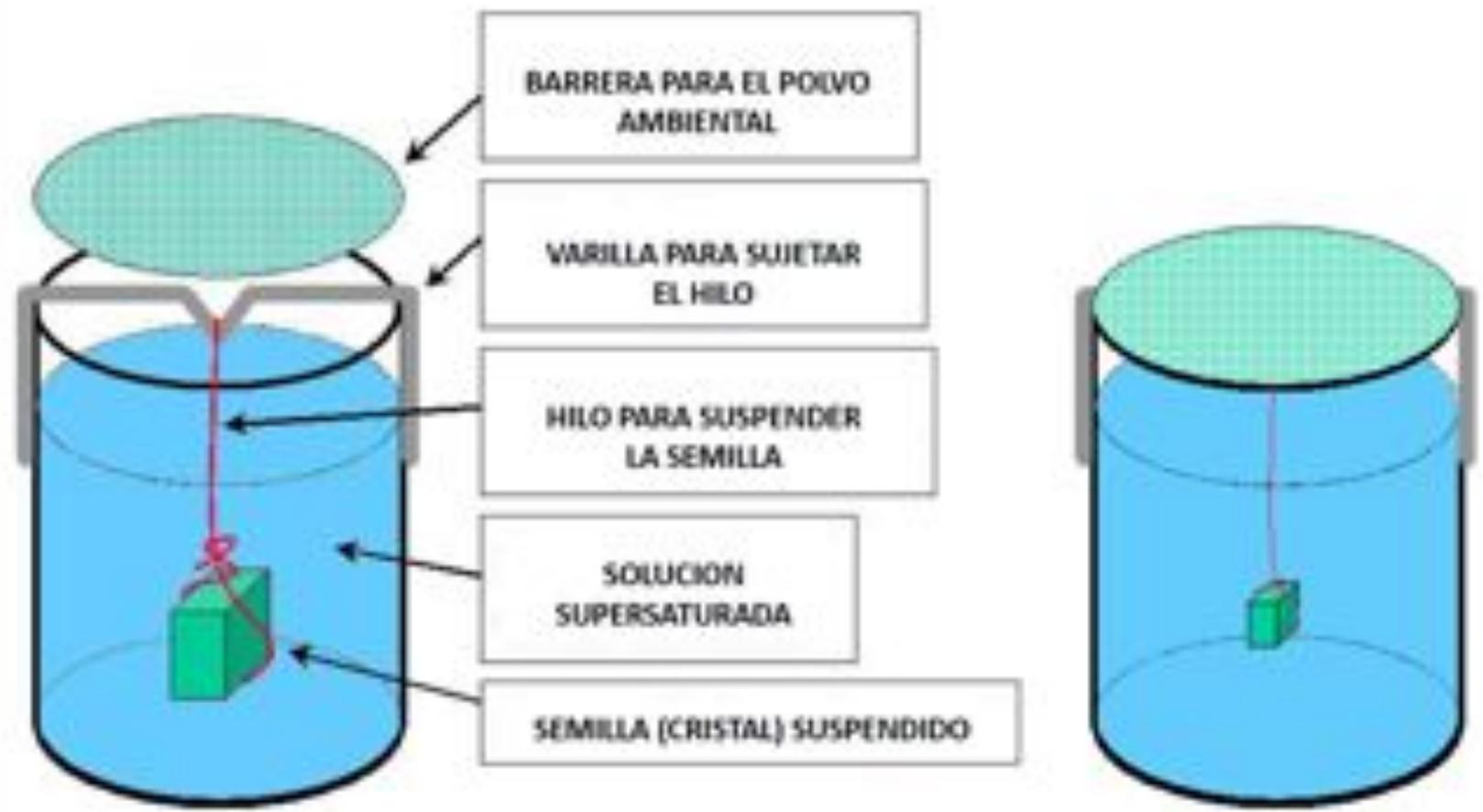


Curva de solubilidad del ADP





3. Empleo de semillas o gérmenes



Sugerencias para profesores sobre la cristalización del fosfato monoamónico ADP

	SEMILLA	SOLUTO	DISOLVENTE	CAPACIDAD RECIPIENTE	CONCENTRACIÓN	OBSERVACIONES
EXPERIMENTO 1	NO	300g	500mL agua	1L	50g por 100mL	Leer atentamente el protocolo.
EXPERIMENTO 2	Si	75g	150mL agua+550mL de la disolución sobrante Exp 1	1L		Recordar que los restos de cristal que sobren de modificar la semilla se pueden usar como soluto.
EXPERIMENTO 3	Si	660g	1200mL agua	2.5L	55g por 100mL	Asegurarse de que la disolución cubra bastante la semilla para que crezca bien hacia arriba.
EXPERIMENTO 4	Si	2200g	4L agua	8L	55g por 100mL	Si no se dispone de una olla para calentar tanta disolución se puede hacer en dos ollas y luego verter el contenido de ambas a la vez.



- Recordar que la nucleación cristalina es un proceso probabilístico. Puede que aunque se controlen bien absolutamente todos los parámetros y se preparen dos experimentos inicialmente idénticos, los cristales resultantes no han a ser necesariamente idénticos.
- LEA las instrucciones atentamente. Estos son sólo algunos consejos a tener en cuenta, para asegurar la calidad de sus cristales, pero **NO** sustituyen a las instrucciones.

EXPERIMENTO 1: OBTENER EL PRIMER CRISTAL

- Deje que la disolución llegue a ebullición **para estar seguro de que se ha disuelto todo el soluto**. Si aparecen pequeños grumos de color marrón trate de disolverlos.
- **Ceja que la disolución se entrie hasta los 80° C. La razón es otra que evitar que el vaso se deforme por el calor excesivo.**
- Asegúrese de verter TODO el material en el vaso.
- Una vez que haya vertido todo la disolución en el vaso de plástico, fjese en la fina lámina de agua que habrá quedado en la olla. Fjese atentamente y verá como a medida que se va secando aparecen unos cristales laminares esferulíticos que se ven crecer rápidamente a simple vista. Esa morfología es debida a la enorme velocidad a la que se evapora la lámina caliente de disolución. En las paredes donde la lámina es aún mas fina y se evapora más rápidamente, encontrará dendritas cristalinas fractales, es decir con formas de árboles o de helechos.
- **Una vez cerrado el vaso de plástico y el contenedor de poliestireno, déjelo en un lugar térmica y mecánicamente estable. De esa forma se evitara una nucleación excesiva.**
- Espere dos días antes de abrir el contenedor y si puede esperar mejor tres días.



EXPERIMENTO 2: CRECER UN CRISTAL A PARTIR DE UNA SEMILLA

- La concentración de la disolución que hemos de utilizar no puede ser de 60g por cada 100ml. de agua como en el experimento 1. Usamos una concentración alta porque tenía que crear los cristales. Si la usáramos ahora con la semilla, crecería demasiado rápido porque ya no necesitamos crear nuevos núcleos cristalinos. La concentración de ADP con la que se consiguen mejores resultados está entre los 50g y los 57g por cada 100ml. de agua. Con menos cantidad disuelves la semilla y con más crece de forma demasiado desordenada.
- Cuanto más grande se quiera que crezca la semilla cristalina, más disolución hay que preparar, pero es importante que se haga en más de un paso, ya que cada vez que se hace un crecimiento se puede modificar la semilla quitándole alguna parte que no interese. Si se hace en un solo paso cabe la posibilidad de que salga una forma no deseada o un cristal de poca calidad y se haya desperdiciado tiempo y material.
- La forma de la semilla se modificando el cristal obtenido en la primera fase, en el experimento 1. Se rompe y se separa la parte que más nos gusta o se van quitando directamente los pequeños y finos cristales para dejar solo los grandes que queremos recrear. Usa guantes o alguna herramientas. No lo hagas con los dedos porque podrías cortarte con los cristales de ADP. Recuerda, que lo que te sobre de preparar la semilla lo puedes usar como soluto al hacer la disolución.
- No verter nunca la disolución directamente sobre la semilla ya que podría disolverse más rápidamente; mejor verter la disolución caliente sobre uno de los lados del vaso de plástico (o del recipiente que se esté usando) y siempre que no supere la temperatura de 50°C.
- Sugerimos esperar unos siete días para ver los resultados.

CONCEPTOS que pueden ser aprendidos con este kit de cristalización:

Disolución, soluto, disolvente, concentración, concentración de equilibrio o solubilidad, saturación, sobresaturación, subsaturación, nucleación, crecimiento cristalino, velocidad de crecimiento, iones, moléculas, velocidad de enfriamiento, evaporación, dendritas, esferulitos, fractales, caras cristalinas, simetría cristalina, semilla, inseminación, nucleación heterogénea.



<http://www.ub.edu/ubtv/video/cristallitzacio-de-l-adp>

Cristalización de ADP en el laboratorio

<https://www.youtube.com/watch?v=jHi8mNTwWDU>

Cristalización de ADP a Cámara Rápida

