

IV 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>

El precio del ADP con los portes sale aproximadamente 99€ el saco de 25kg.

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 $300\text{g}/500\text{ml} = 600\text{g/l}$

- 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 $300\text{g}/500\text{ml} = 600\text{g/l}$

- 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

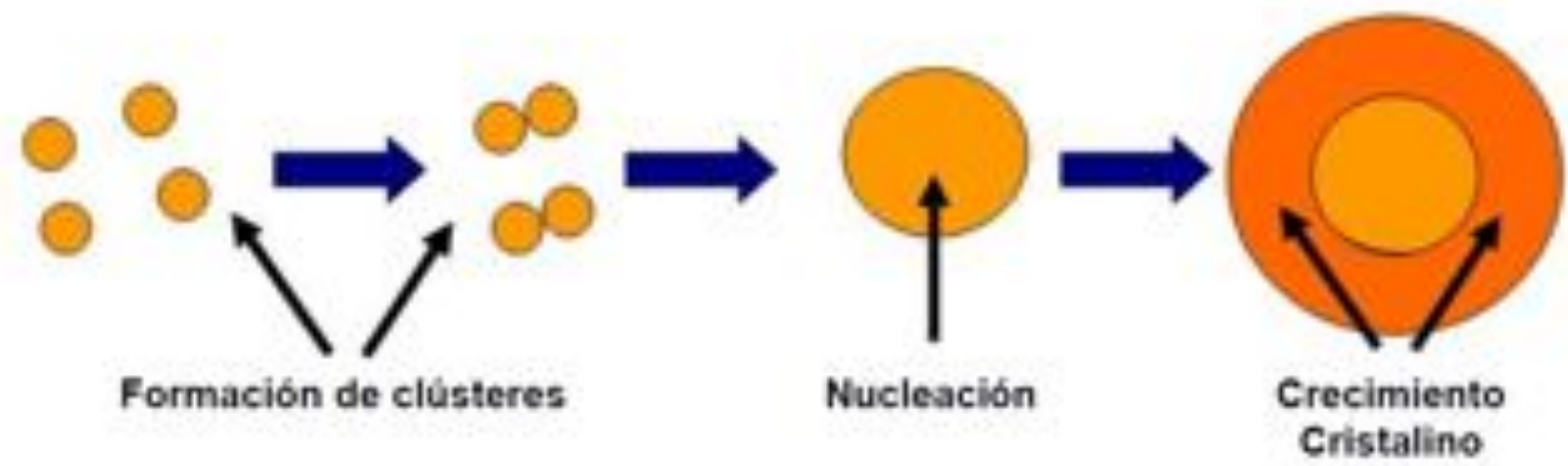
ETAPAS DE LA CRISTALIZACION



1. Sobresaturación

2. Nucleación

3. Crecimiento cristalino



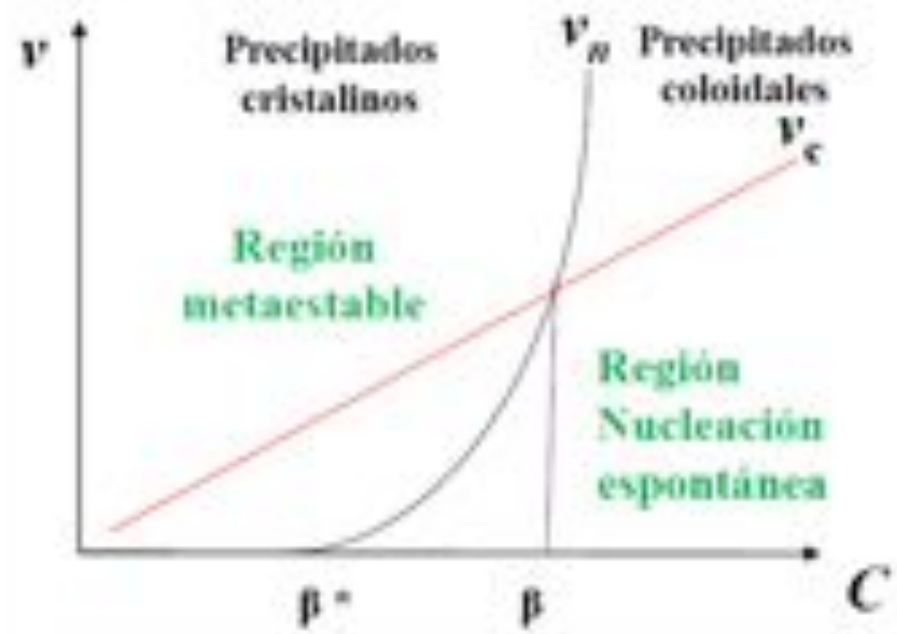


- a) **Velocidad de cristalización**
- b) **Solvente**
- c) **Zonas de nucleación preferente**
- d) **Inestabilidad térmica**
- e) **Impurezas**
- f) **Vibraciones externas**
- g) **Grado de sobresaturación**



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

Results



Tap H₂O with PURE ADP



Tap H₂O with ADP



Sea H₂O (00.6 g NaCl) with ADP



Mg H₂O (24.56 mg/L) with ADP



Fe H₂O (10.85 mg/L) with ADP



Sea H₂O (00.6 g NaCl) with PURE ADP



DISTILLED H₂O with ADP



CONCENTRATED sea H₂O (61.2 g NaCl) with ADP



CONCENTRATED Mg H₂O (49.12 mg/L) with ADP



CONCENTRATED Fe H₂O (21.30 mg/L) with ADP

A touch of colour



Sea H₂O (00.6 g NaCl) with ADP and K₂H₂O₈



Mg H₂O (24.56 mg/L) with ADP

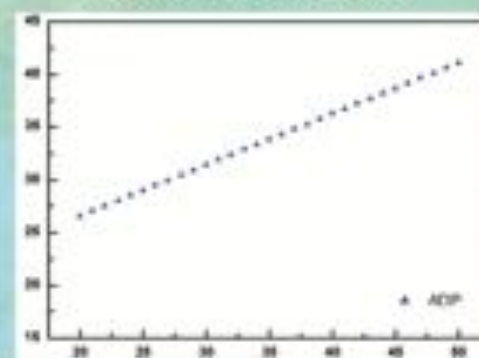


Sea H₂O (00.6 g NaCl) with ADP



Mg H₂O (24.56 mg/L) with ADP

SOLUBILITY CURVE of ADP





- 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?

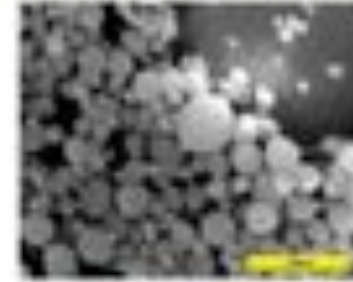
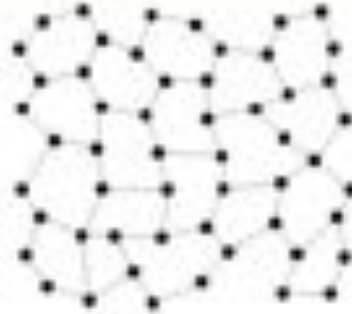
Recipientes poco rayados
Reduciendo las impurezas

Evitando el polvo
Controlando la T

No alterar la zona
¡Paciencia!



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**

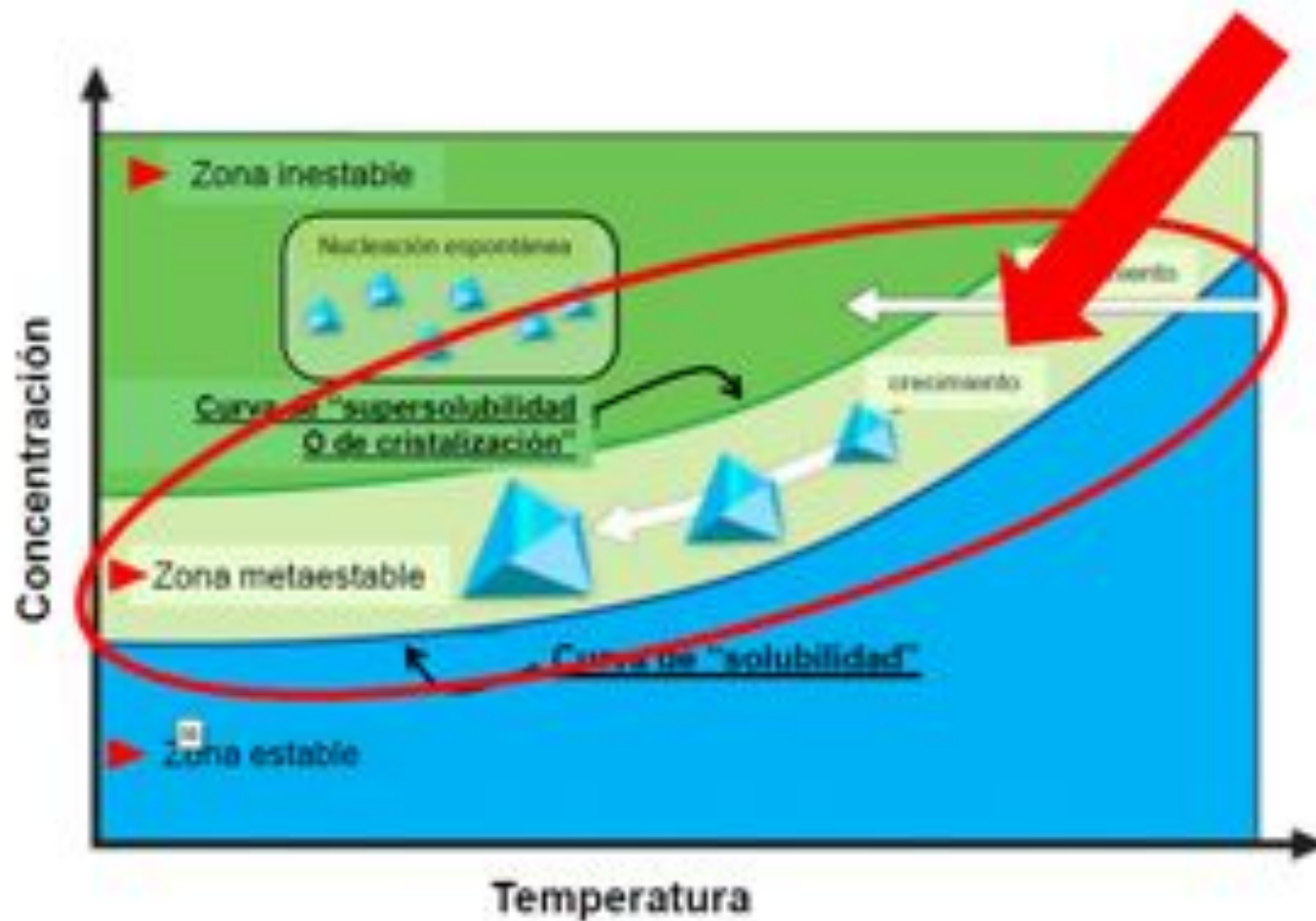


g) Grado de sobresaturación

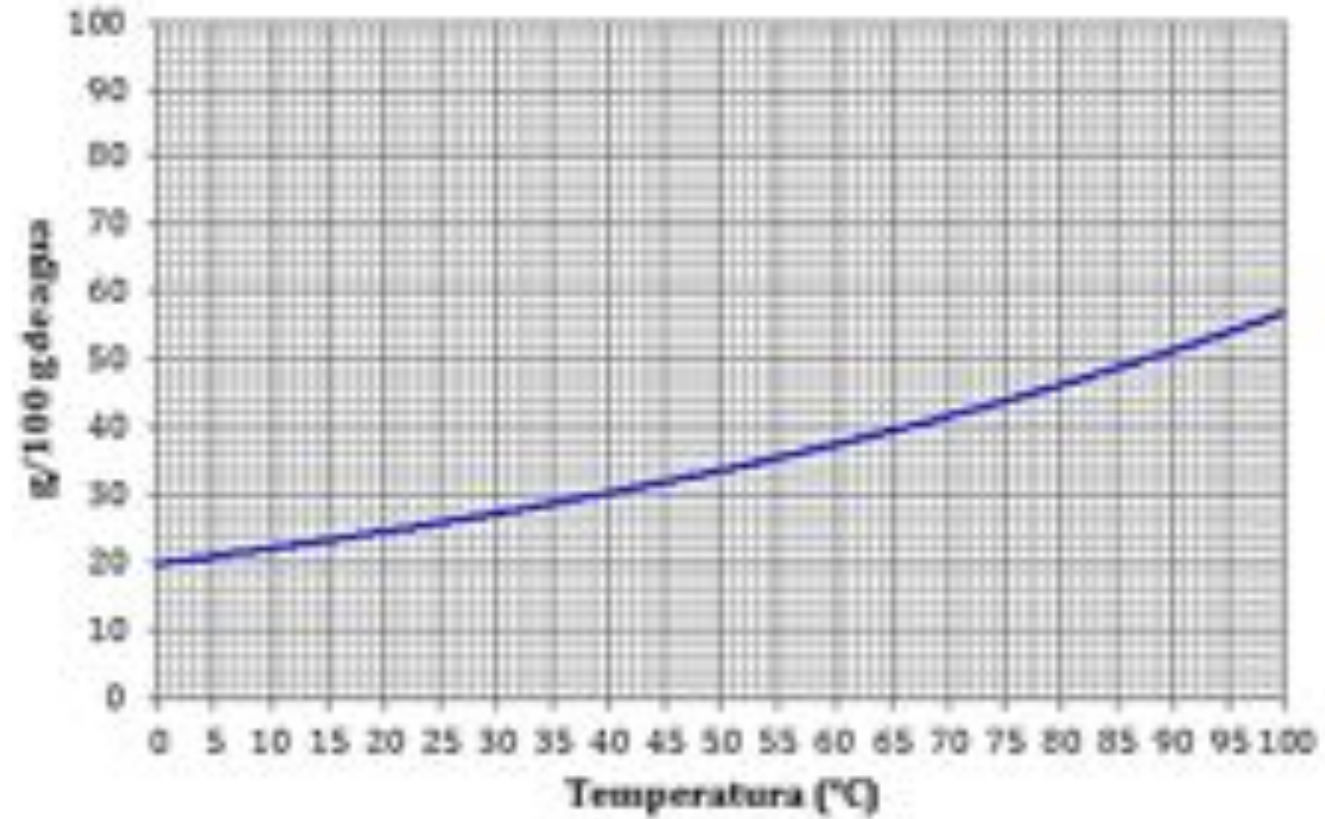
CRISTALIZACION: CURVA DE SOLUBILIDAD



▶ zona metaestable: sobresaturación óptima



Curva de solubilidad del ADP



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 enfríe 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, fíjese en la fina lámina de agua que habrá quedado en la olla. Fíjese atentamente y verá como a medida que se va secando aparecen unos cristales laminares esfereulíticos 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



Cristalización ADP $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ Dihidrógenofosfato de amonio

- Sistema de cristalización:
Tetragonal $a=b \neq c$;
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.
- Proporciones:
- En 500 mL de H_2O a 100°C , se disuelven 300 g de ADP, según protocolo de cristalización.
- Acabado final de los policristales con spray de laca.





Utilización de colorantes alimentarios corrientes.

- Dan un color más atractivo en general para el público.
- Tienen el inconveniente de tinter sobre todo la base y más débilmente las puntas.
- Afectan a un desarrollo mayor del cristal.



Utilización de colorante azul de metileno-eosina.

- Tinción muy agresiva, pero con un resultado muy vistoso.
- Inconveniente de presentar el cristal parchazos.



Utilización de colorante verde brillante.

- Tinción efectiva, con un resultado muy vistoso.
- El cristal tiene una tinción muy homogénea.
- Las puntas finales modificadas a una forma muy interesante.



Con los colorantes alimentarios de la marca Wilton, se obtuvieron resultados más homogéneos.



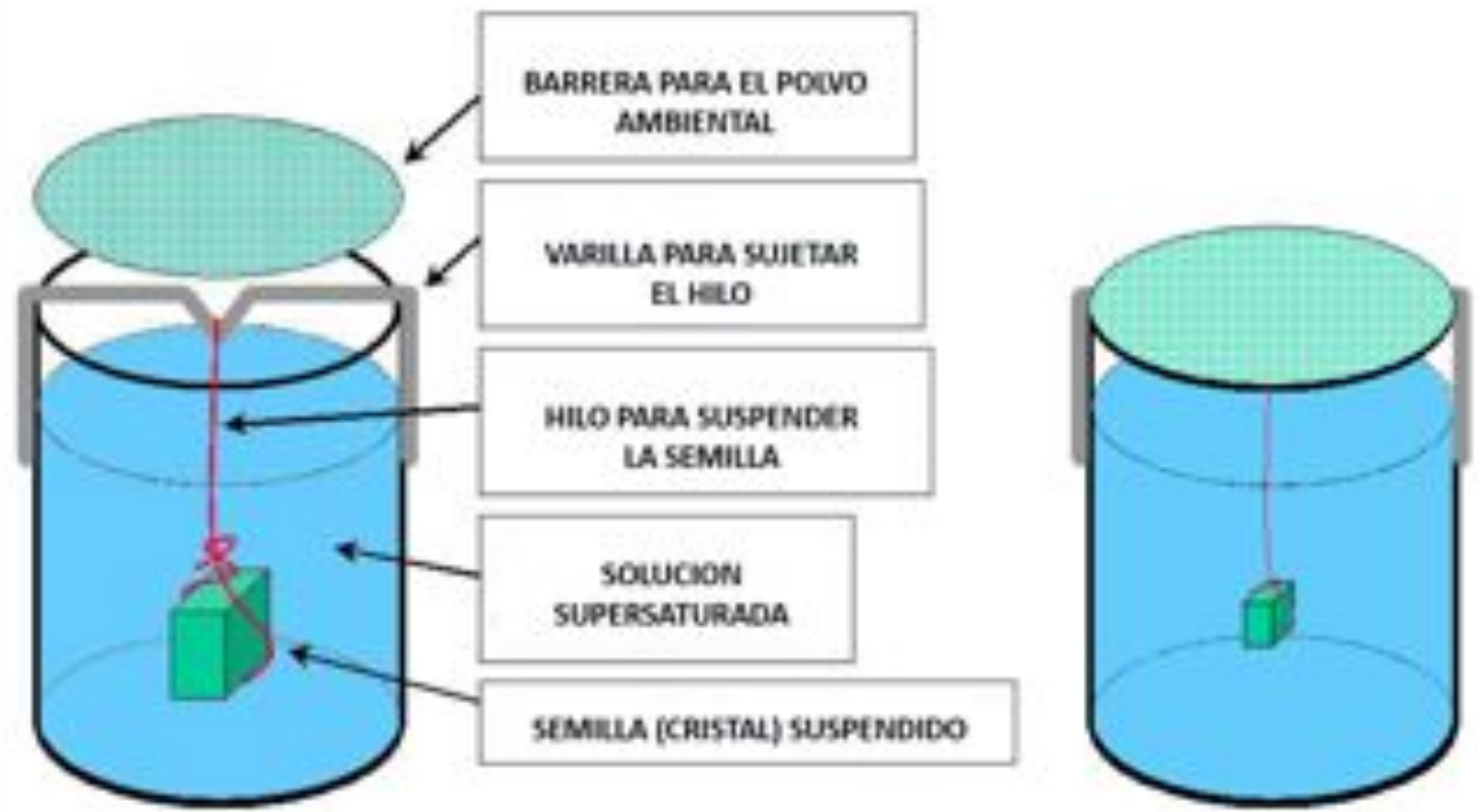


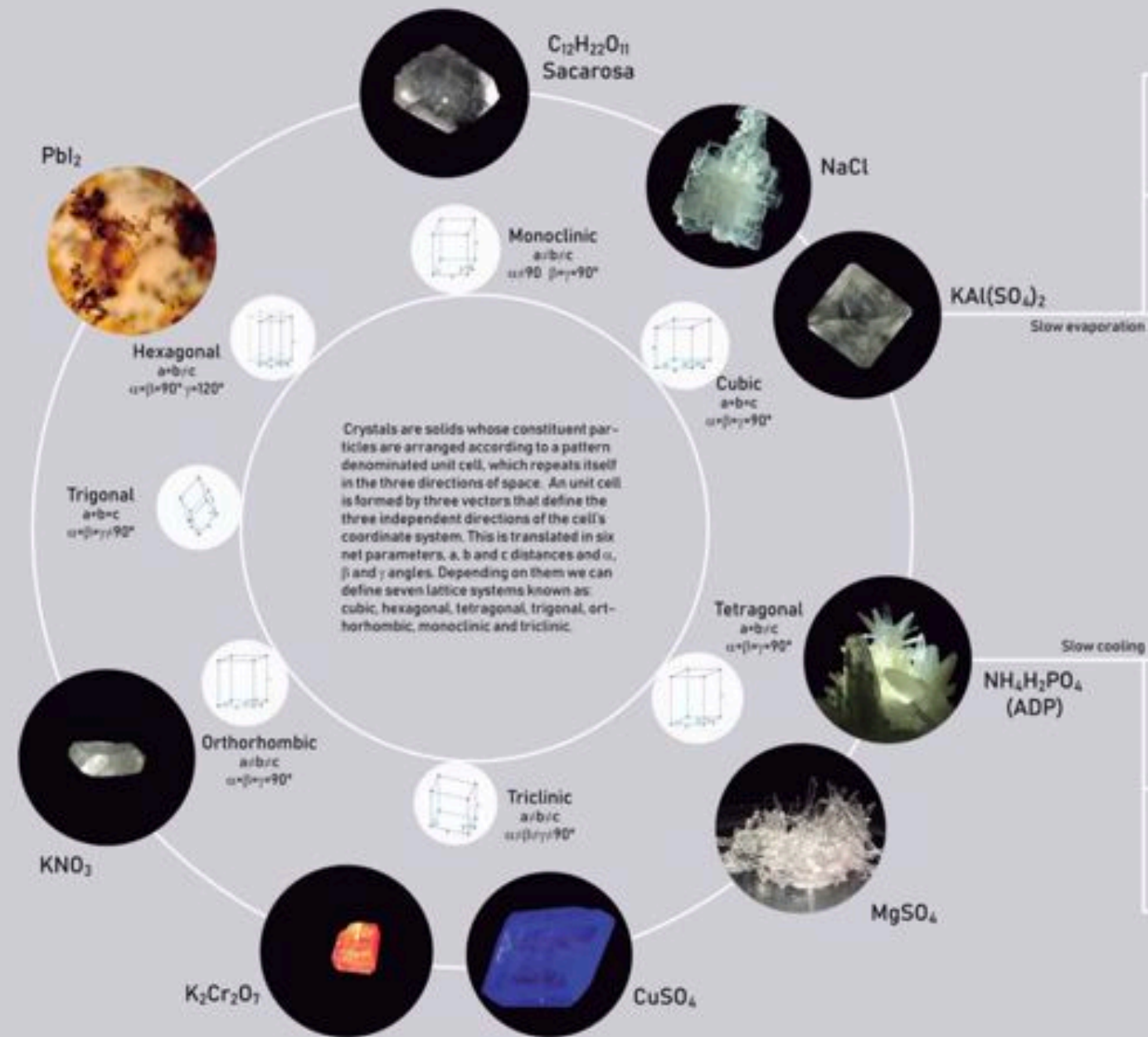
Crecimiento por recristalización de los cristales de ADP, usando garrafas vacías de agua mineral.

- Se utilizaron 1500 g de ADP y 3 litros de H_2O a $80\text{ }^{\circ}C$, con un policristal inicial previo.
- No se utilizó colorante.
- La disolución con el cristal se dejó por un tiempo más prolongado (del 30/03/17-05/04/17), obteniendo un gran policristal.
- Al utilizar garrafas de plástico vacías, es, aun así, difícil la excarcelación del policristal, al romper con un cutter el envase contenedor, destruyendo así, el mínimo número de puntas posibles de éste.

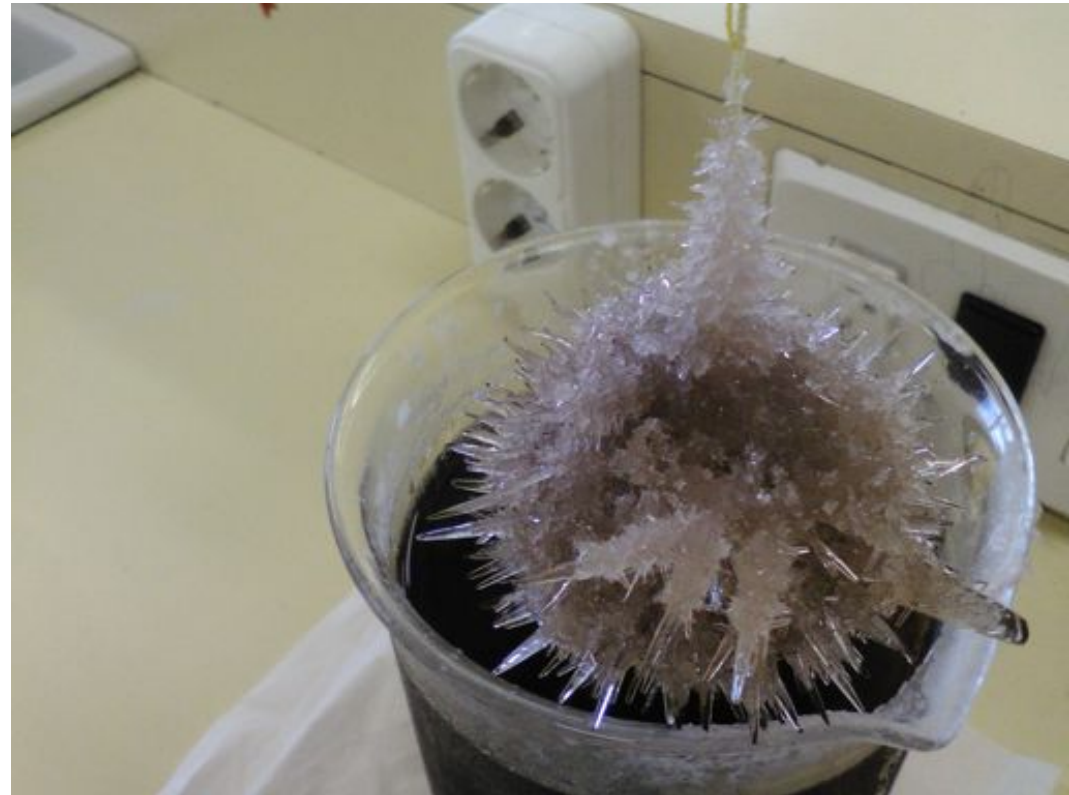


3. Empleo de semillas o gérmenes





Formación de estructuras frágiles de ADP parecidas a excéntricas intentando obtener un monocristal.



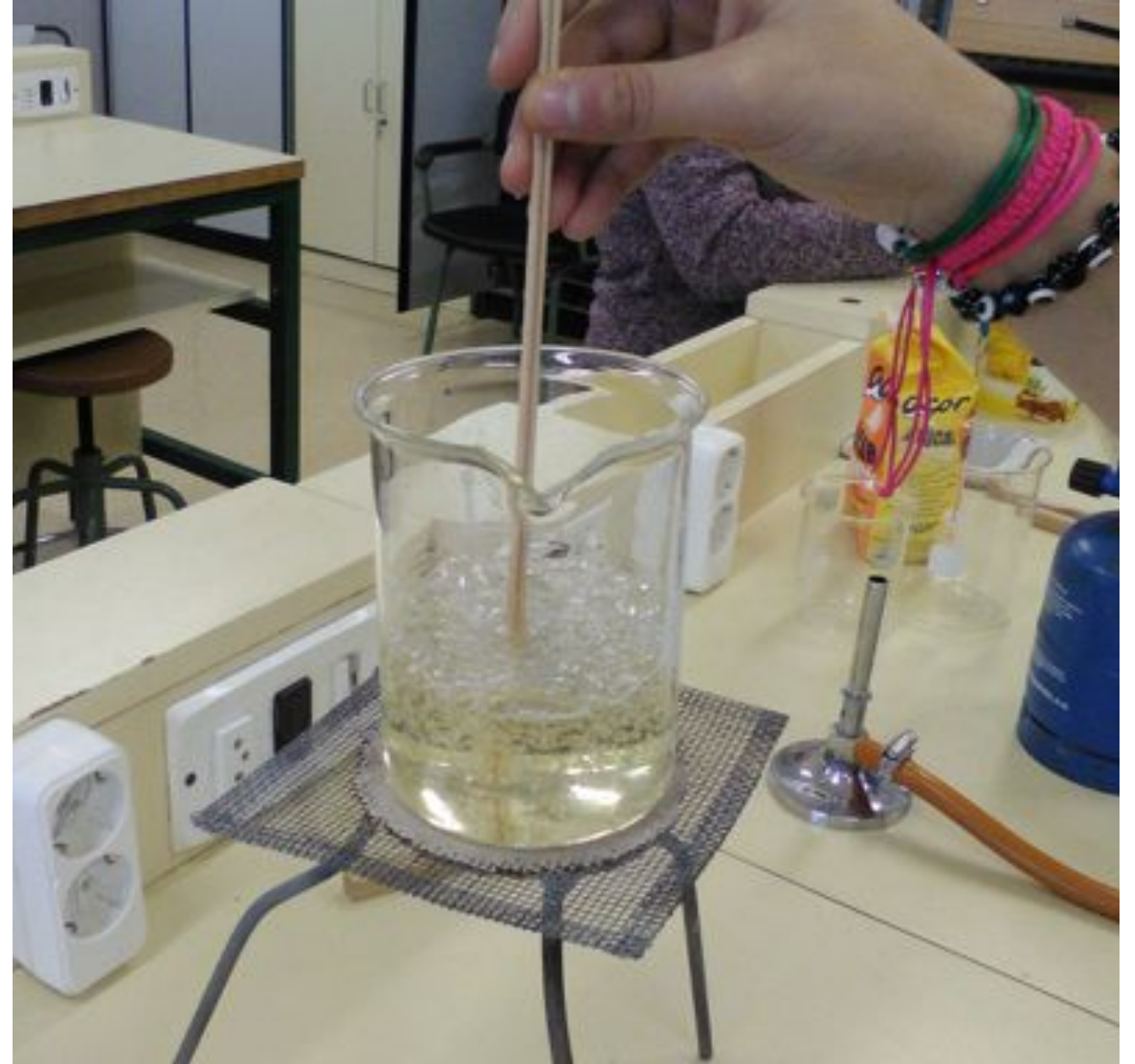
Cristalización de azúcar, sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$.

- Sistema de cristalización:
Monoclínico $a \neq b \neq c$;
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$.
- Proporciones:
- En vaso de precipitados, una parte de agua por tres de azúcar.

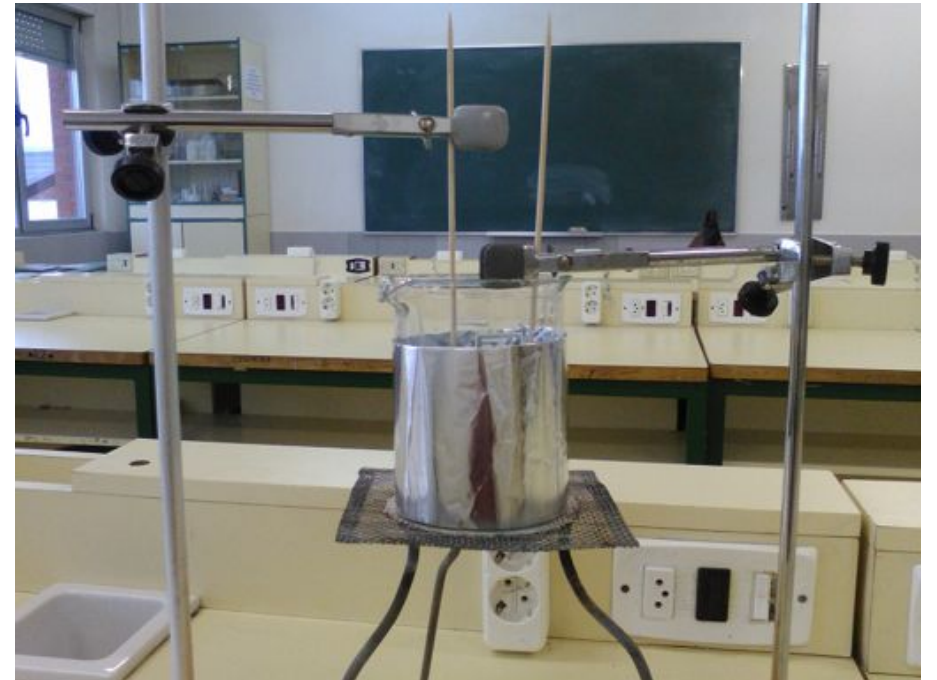
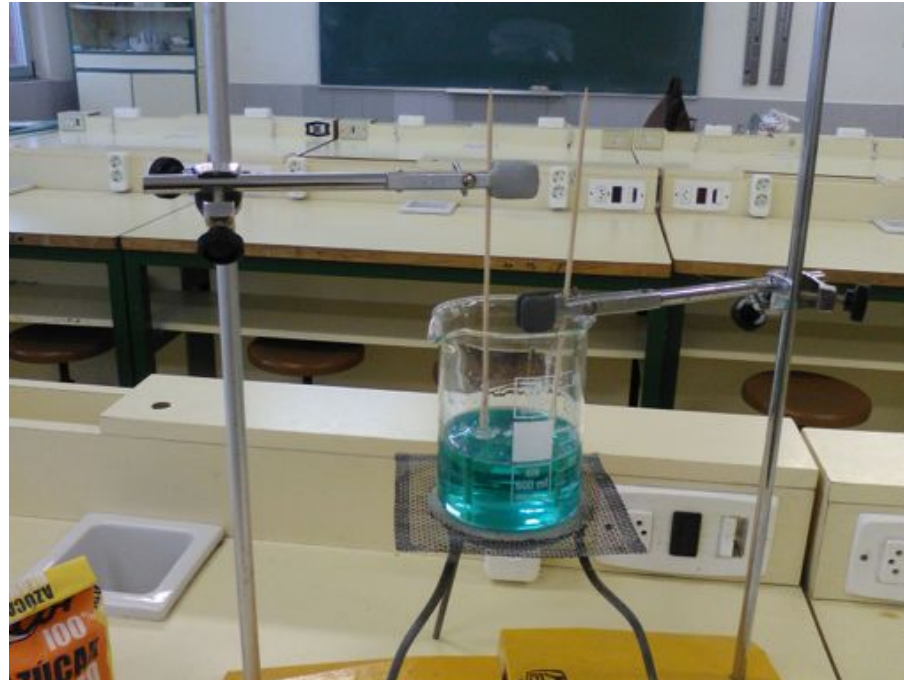


Procedimiento:

- Removerlo bien para que no se pegue, al fuego del mechero Bunsen. Se hará un almíbar.
- Cuando le salgan burbujas se apaga el fuego.
- Se espera unos minutos y se puede agregar colorante alimenticio.
- Se mojan 5-6 cm del extremo del palito en el almíbar y se entierra en el azúcar.
- Cuando el almíbar está tibio se sumergen los palitos, sin que toquen bordes o fondo.
- Para esto, se sostienen colgando de pinzas de madera de laboratorio.

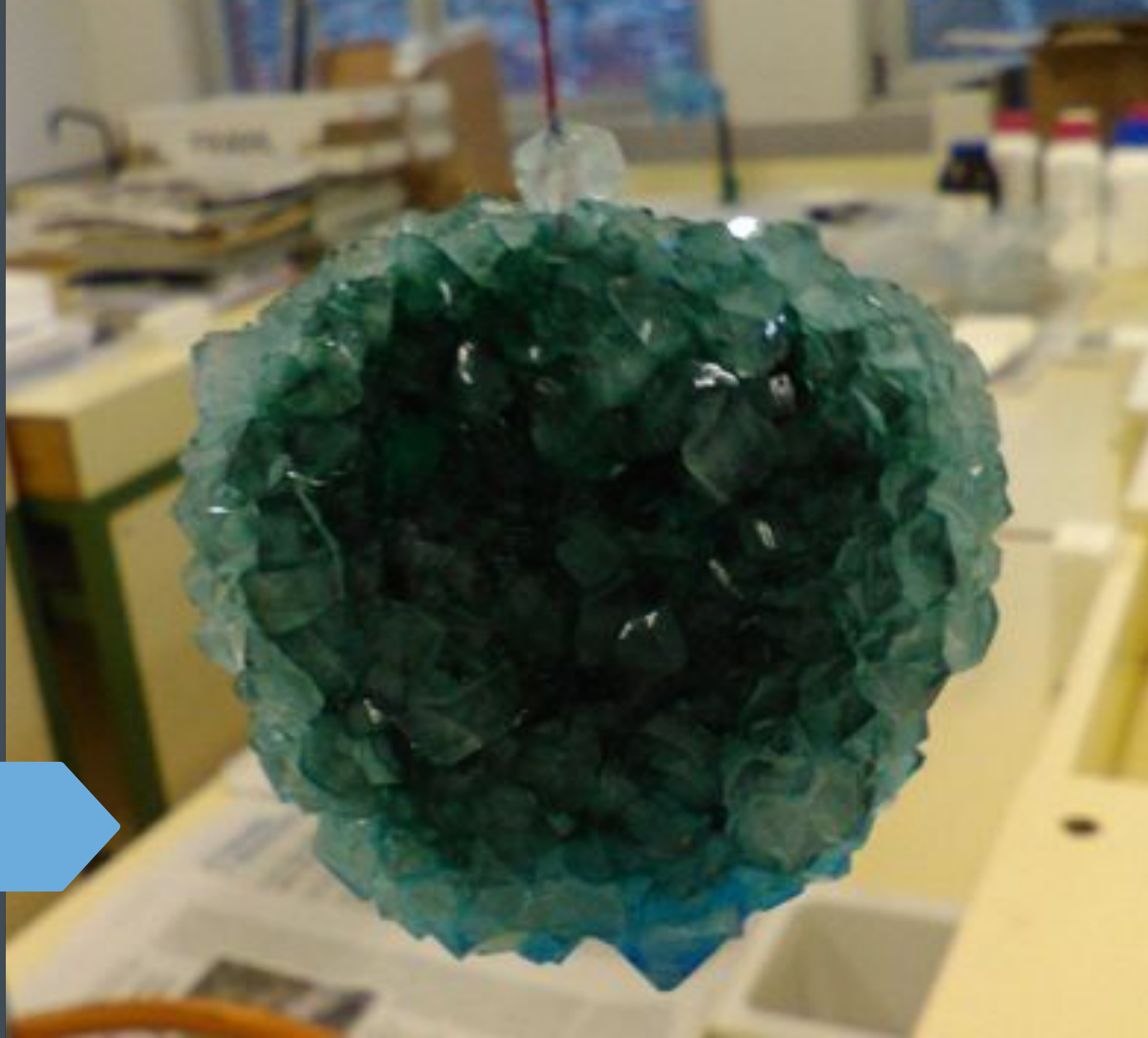


Finalmente, se rodea el contorno del vaso de precipitados con papel de aluminio.



Cristalización de
Bórax (Tetraborato
de sodio
decahidrato)
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Formación de una geoda de Bórax usando
limpiapiipas anudados.



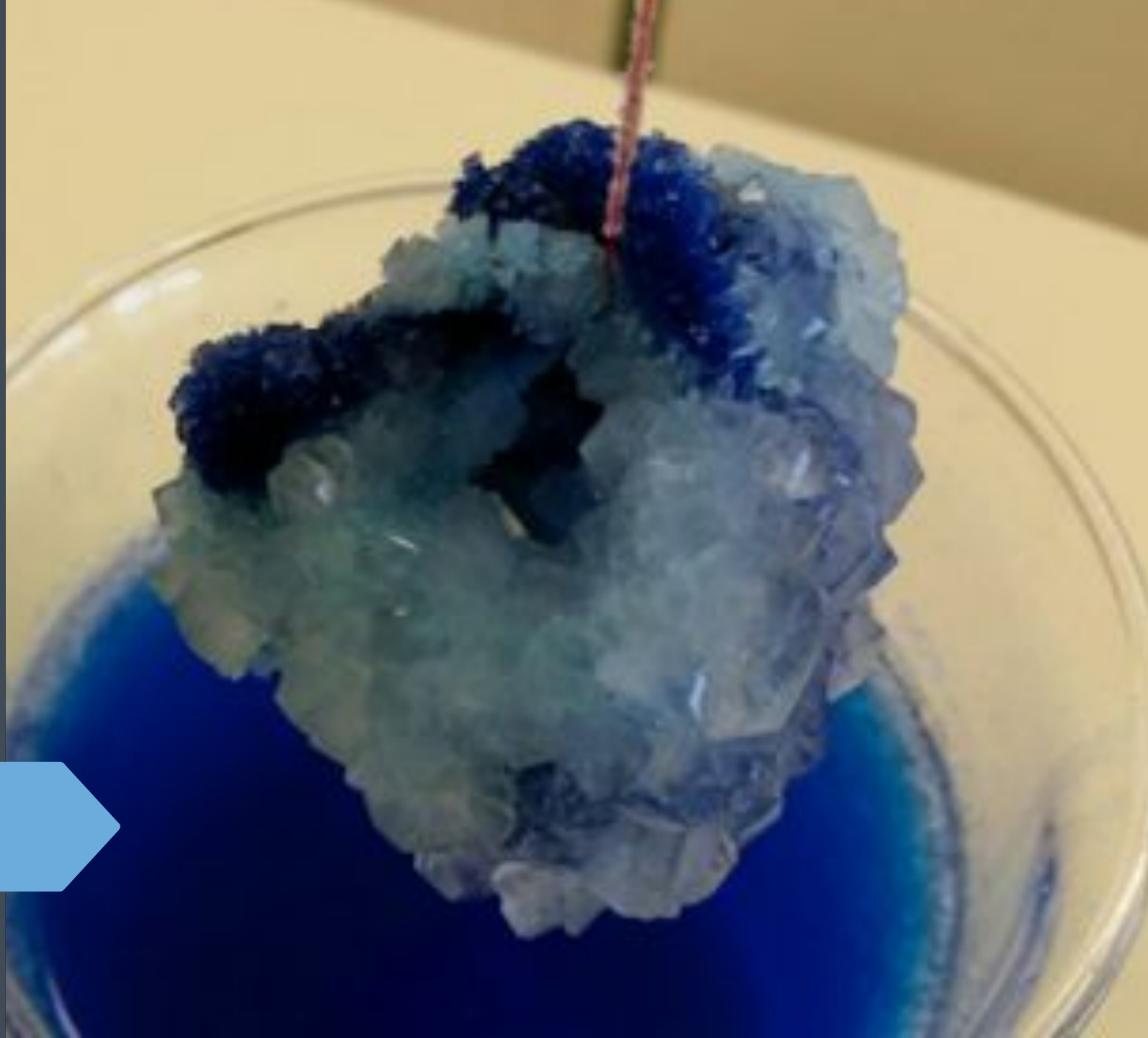


Inmersión limpiapipas de colores hecho un ovillo

- Sistema de cristalización: Monoclínico $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$.
- La proporción inicial utilizada fue en 500 ml de H_2O a $100^\circ C$ se añadieron 34 cucharadas de bórax hasta sobresaturar.
- Se podría haber utilizado el dato de la solubilidad del bórax a $25^\circ C$ (ficha técnica) que es de 59,3 g/l y multiplicar por 1,5 o por 2, cuando el agua esté a $100^\circ C$.
- La disolución llevaba un colorante alimentario azul.
- Acabado final de las geodas con spray de laca, para evitar deshidratación.

Problemas detectados en la cristalización del bórax:

1º) Falta de recubrimiento total del limpiapipas, en algunos casos.



Problemas detectados en la cristalización del bórax:

- 2º) Formación de cristales más pequeños que tapan los iniciales en la primera recristalización, para aumento de tamaño y recubrimiento total.
- 3º) Las disoluciones de bórax con colorante adquieren una textura gelatinosa.





Cristalización del alumbre potásico, Sulfato de aluminio-potasio dodecahidrato $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

- Sistema de cristalización: Cúbico $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.
- Formación de geoda.
- Proporciones:
- Se mezclan 150 g de alumbre potásico en 500 ml de agua a 100°C .
- Se añadió colorante alimenticio rojo.
- Similares resultados que con el bórax con algo de falta de recubrimiento.
- Acabado final de la geodas con spray de laca, para evitar deshidratación.



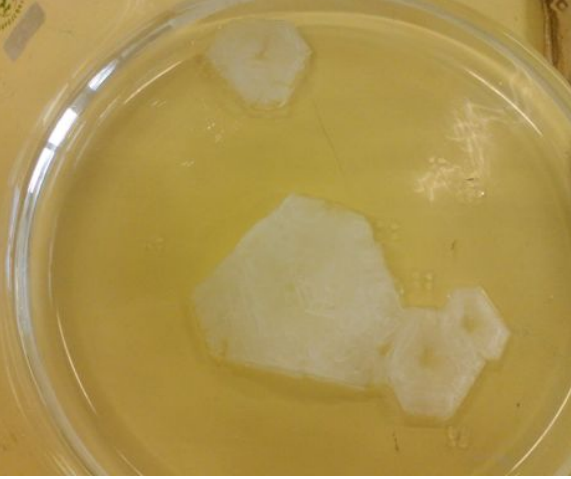
El alumbre potásico también se usó para recubrir otras estructuras.



Cristalización del alumbre potásico, Sulfato de aluminio-potasio dodecahidrato
 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

- Formación de una pirámide y no de un octaedro que es lo que se esperaba.
- Esa forma inicial no se corrige.
- Proporciones para formar semillas iniciales y procedimiento de recristalización y aumento de tamaño:
- La solubilidad del alumbre potásico es de 118g/l de H_2O a 20 °C, por lo que a 100 °C por cada litro de H_2O se disolvieron $118 \times 2 = 236 \text{ g}$.
- Barnizado final del cristal con esmalte transparente de uñas para evitar deshidratación.





Obtención inicial de semillas de alumbre potásico y crecimiento de una de éstas.





Formación del policristal de Sal de Mohr en vaso de precipitados.





Crecimiento del policristal a gran escala, usando estructura metálica de barras y cubo de plástico de pintura limpio de 15 litros de volumen.





Evolución del policristal de Sal de Mohr dentro del cubo de plástico. Acabado final del policristal con barniz de esmalte transparente de uñas, para evitar deshidratación.





Formación de geoda usando KDP en jarra de barro cocido. Sucesivas recristalizaciones, añadiendo disolución caliente no superior a 45°C .



Resultado final de las dos mitades del
jarrón de barro en la formación de la geoda
de KDP más la tapa.



Cristalización del sulfato de cobre(II) pentahidrato $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Sistema de cristalización triclinico $a \neq b \neq c$;
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.





Formación de semillas iniciales de sulfato de cobre(II) pentahidrato, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

- La solubilidad del sulfato de cobre(II) pentahidrato en agua a $20\text{ }^\circ\text{C}$ es de $20,3\text{ g}/100\text{ ml}$ de H_2O , por lo que para formar las semillas iniciales y crecimiento de cristales se ha utilizado, en la mayoría de los casos, $20,3\text{ g} \times 2 = 40,6\text{ g}$ por cada 100 ml de H_2O a $100\text{ }^\circ\text{C}$.
- Los monocristales una vez pasan de cierto tamaño, tienden a formar maclas con facilidad, que aunque se limen, tienden a reaparecer.
- Acabado final de los monocristales y policristales con barniz de esmalte de uñas, para evitar deshidratación posterior.

Crecimiento de monocristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Crecimiento de policristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

