

LA VELOCIDAD DE SOBRESATURACION COMO PARAMETRO CINETICO EN EL CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES

POR

M. PRIETO, L. FERNANDEZ-DIAZ y S. LOPEZ-ANDRES

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía.
Facultad de Geología. Universidad Complutense
28040 Madrid (España)

Recibido el 23 de enero de 1990

RESUMEN.—La nucleación y crecimiento de cristales en geles se produce en un sistema no homogéneo que evoluciona continuamente en el tiempo. El sistema se caracteriza en un instante dado por los perfiles de sobresaturación, concentración y pH. Los perfiles correspondientes al momento de la nucleación explican los aspectos espaciales de la conducta de nucleación, es decir, la localización de los precipitados. Sin embargo, otros aspectos, tales como la densidad de nucleación y el nivel de sobresaturación en el momento de formación del primer precipitado, precisan de la historia evolutiva del medio para ser explicados.

En el presente trabajo se distingue entre los aspectos espaciales (relacionados con la inhomogeneidad del medio) y secuenciales (relacionados con la historia evolutiva) de la conducta de nucleación en sistemas difusión-reacción. Con el objeto de parametrizar la evolución físico-química del sistema se utiliza una variable, la velocidad de sobresaturación, que permite explicar los aspectos secuenciales de la nucleación. El estudio se centra en el crecimiento de cristales de estroncianita por contradifusión de Na_2CO_3 y SrCl_2 a través de una columna de gel de sílice.

SUMMARY.—Nucleation and crystal growth in gels occurs in a inhomogeneous system that is in continuous evolution. Every single moment such a system is characterized by the supersaturation, concentration and pH profiles. The profiles at the nucleation time explain the spatial aspects of the nucleation behaviour, that is to say the precipitate location. However, other aspects, as the nucleation density and the supersaturation level at the nucleation time, are in relation with the system evolution history.

In the present paper, both, the spatial and the evolutionary aspects are considered to explain the nucleation behaviour in diffusing-reacting systems. A parameter, the supersaturation rate, is introduced with this object. The study is made for growth of strontianite crystals by counter diffusion of Na_2CO_3 and SrCl_2 throughouht a silica gel column.

INTRODUCCION

Los dispositivos experimentales de crecimiento de cristalino en geles constituyen usualmente sistemas difusión-reacción finitos, en los que no tiene sentido hablar de condiciones de crecimiento, pues estas no son ni estables en el tiempo ni espacialmente homogéneas. Cuando se trabaja con este tipo de medios es necesario referirse a las condiciones iniciales y a su historia evolutiva, entendiendo por «historia» la sucesión en el tiempo de las condiciones físico-químicas en cada punto del sistema. El proceso de crecimiento debe referirse asimismo en términos históricos, lo que convierte a esta técnica en una magnífica herramienta para estudiar «in vivo» procesos de desarrollo ontogénico propios de la cristalización natural (1).

No obstante, este carácter de sistemas no-homogéneos y con historia es el causante de gran parte de las limitaciones teóricas del crecimiento de cristales en geles. No existe una teoría que incorpore la evolución del medio a las formulaciones cinéticas de los procesos de nucleación y crecimiento. Además, las teorías se circunscriben a medios homogéneos, en los que la concentración sólo se altera localmente en las proximidades de la interfase cristalina, constituyendo la llamada «capa límite de concentración» (2, 3).

En el caso de un dispositivo de contradifusión-reacción en «U» (4), las condiciones de partida vienen dadas por la concentración inicial de las soluciones madre y por el pH del gel. A medida que transcurre el tiempo de difusión la concentración de las soluciones

madre disminuye y la columna de gel deja de ser homogénea en concentración y pH. Para conocer la historia evolutiva del sistema es necesario por tanto cuantificar las variables físico-químicas significativas, en función del tiempo y de la posición en la columna de difusión.

En primera instancia deben establecerse los perfiles de concentración de las diferentes especies químicas a lo largo de la columna de gel, para determinados tiempos de difusión. Como se ha demostrado (5), ello sólo puede hacerse con rigor mediante una testificación experimental, dadas las limitaciones que presenta la aplicación de soluciones numéricas y analíticas de las leyes de Fick de la difusión a sistemas reales.

A partir de los perfiles de concentración y pH es posible calcular los perfiles de sobresaturación. No obstante, la correcta caracterización termodinámica de los sistemas requiere realizar dicho cálculo empleando las actividades de los iones libres mediante cuya reacción se produce la nucleación. Prieto et al. (5) utilizan con este fin la teoría de Debye-Hückel para soluciones débilmente concentradas. Aproximaciones similares pueden encontrarse en (6, 7).

Los perfiles de concentración, pH y sobresaturación constituyen un «fotograma» que representa la distribución en el espacio de las condiciones físico-químicas del sistema en un instante determinado. La «historia» puede reconstruirse por tanto a través de una secuencia de fotogramas tomados a intervalos de tiempo conocidos. Ambos aspectos, espacial y secuencial, son inseparables a la hora de explicar fenómenos tales como la nucleación cristalina en este tipo de sistemas. El fotograma correspondiente al momento de la nucleación permite explicar la posición de la zona de reacción en la columna de difusión (8). Sin embargo, esa visión instantánea es insuficiente para dar cuenta de otros aspectos del fenómeno, que sin duda guardan relación con la historia evolutiva de la región del sistema en la que la nucleación tiene lugar.

El presente trabajo pretende abordar aquellos aspectos de la nucleación que precisan de la historia del medio para ser explicados. Puesto que en el comienzo de las experiencias la concentración es siempre cero a lo largo de toda la columna de gel, el empleo de soluciones madre de diferente concentración inicial juega el papel de modificar la evolución físico-química del sistema. De este modo es posible contrastar la influencia de la historia del medio en la fenomenología de la nucleación. El estudio se centra en el crecimiento de cristales de estroncianita por contradifusión de Na_2CO_3 y SrCl_2 a través de una columna de gel de sílice. Muchas conclusiones son, no obstante, generalizables para otro tipo de sustancias.

EXPERIMENTAL

Se ha estudiado la conducta de nucleación de la estroncianita en un sistema de doble difusión reacción (fig. 1). En dicho sistema dos reactivos, SrCl_2 y Na_2CO_3 , difunden a través de una columna de gel (9 mm de diámetro y 280 mm de longitud) para encontrarse y generar SrCO_3 como producto de reacción. El gel de sílice se preparó por acidificación de una solución de Na_2SiO_3 (Merck, 1.059 g/cc; pH 11,2) con HCl (1N) hasta obtener el nivel de pH deseado (5,5 en todas las experiencias). Se emplearon soluciones madre de SrCl_2 (0,5 M, 0,3 M y 0,1 M) y de Na_2CO_3 (0,5 N, 0,3 N y 0,1 N). El volumen de los depósitos fuente fue en todos los casos de 8 cc. Los experimentos transcurrieron a 25 °C.

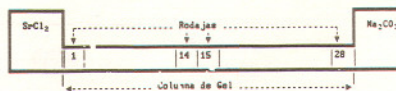


Figura 1

Dispositivo experimental.

La evolución físico-química del sistema se ha estudiado siguiendo el protocolo experimental descrito en trabajos anteriores (5). La transferencia de masa se testificó mediante la difusión de los reactivos durante periodos de tiempo previamente establecidos (100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1250, 1500 y 2000 horas). Después del período de difusión las columnas de gel se cortaron en 28 rodajas de 10 mm que fueron analizadas químicamente.

El análisis químico del estroncio y del sodio se realizó mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (UNICAM SP90). El límite de detección fue de 0,006 $\mu\text{g/ml}$ para el estroncio y de 0,001 $\mu\text{g/ml}$ para el sodio. La cantidad de carbono total presente en el gel se determinó mediante un Analizador Elemental C-N-S (Carlo Erba Na-1500) con un límite de detección del 0,001 % en peso. No obstante el control efectivo de la exactitud de las determinaciones analíticas viene dado por la precisión del corte de la columna de gel en rodajas: la columna de gel es fácilmente deformable de manera que puede esperarse un error de hasta un 1 % en el peso de cada rodaja de gel. En consecuencia el margen de error para los valores de concentración es 1 % concentración dependiente.

Las concentraciones de los constituyentes químicos así determinadas se corrigieron con el objeto de referirlas al «agua eficaz» por unidad de volumen de gel (5). Para un tiempo de difusión dado, el perfil de concentración de cada especie química se estableció a partir de los datos analíticos correspondientes a las 28 rodajas. Debe notarse que el perfil experimental es escalonado, ya que las concentraciones obtenidas se refieren a cada rodaja completa, obviándose el gradiente de concentración dentro de cada rodaja. No obstante, esta limitación no compromete los objetivos del trabajo, consistentes en mostrar la evolución global de los perfiles de concentración y sobresaturación.

La evolución de los perfiles de pH se estudió mediante experiencias específicas. Con este fin el gel se preparó añadiendo líquido indicador universal (Merck) a la solución de Na_2SiO_3 . Como en las demás experiencias el pH inicial se ajustó a 5,5. La posterior evolución del pH, consecuencia de la difusión de los reactivos, se traduce en un bandeado de colores en la columna de gel. A partir de este bandeado es posible establecer los perfiles de pH para diferentes tiempos de difusión y diferentes concentraciones de las soluciones madre.

Finalmente, la fenomenología de la nucleación se estudió atendiendo a la densidad de nucleación, al tiempo de inducción experimental (el tiempo de espera hasta que se hacen visibles los primeros cristallitos bajo una magnificación x500) y a la localización de los núcleos en la columna de difusión. La identificación de las fases se realizó por difracción de rayos X (método de polvo con radiación $\text{Cu K}\alpha$).

LA VELOCIDAD DE SOBRESATURACION COMO PARAMETRO EVOLUTIVO EN SISTEMAS DIFUSION-REACCION

El carácter «histórico» de los sistemas difusión-reacción hace necesario establecer parámetros que reflejen la evolución de las condiciones de crecimiento en el tiempo. Tan importante es considerar el alejamiento del equilibrio en un punto del sistema en un instante dado, como conocer la rapidez con la que el medio se está alejando del equilibrio en ese punto.

El parámetro que refleja el alejamiento del equilibrio de un sistema es la sobresaturación, que en el caso que nos ocupa puede expresarse:

$$\beta = \frac{a(\text{Sr}^{2+})a(\text{CO}_3^{2-})}{K_{\text{sp}}} \quad [1]$$

donde $a(\text{Sr}^{2+})$ y $a(\text{CO}_3^{2-})$ son las actividades de los iones libres presentes en la solución intersticial y K_{sp} el producto de solubilidad termodinámico ($10^{-9,03}$).

La determinación rigurosa de la sobresaturación requiere calcular la concentración de las diferentes especies (iones libres y asociaciones iónicas) presentes en la solución, partiendo de los resultados analíticos y del pH. Esto es especialmente importante en el caso de los carbonatos, en los que la concentración de las diferentes especies carbonatadas (CO_3^{2-} , H_2CO_3^0 , HCO_3^- , NaCO_3^- y NaHCO_3^0) es enormemente pH-dependiente. En cuanto a los complejos no carbonatados únicamente pueden esperarse valores de alguna significación en el caso del complejo SrOH^+ . El procedimiento de cálculo a seguir, basado en la teoría de Debye-Hückel para soluciones moderadamente concentradas, ha sido descrito con profundidad en trabajos anteriores (5,8) por lo que no entraremos aquí en su consideración.

En el caso que nos ocupa, el valor que toma β en cada punto de la columna de gel varía continuamente en función del tiempo, de manera que puede encontrarse una función de ajuste $\beta(t)$ que refleje la sucesión de valores de β obtenidos experimentalmente.

La figura 2a muestra un ajuste de estas características, cuando se parte de soluciones madre de SrCl_2 y Na_2CO_3 0,5 M y 0,5 N, respectivamente. Los datos sobresaturación-tiempo se han ajustado a polinomios de tercer grado. El ajuste se ha realizado por el método de los mínimos cuadrados para intervalos de tiempo de 500 horas. Los coeficientes de correlación fueron superiores a 0,999 en todos los casos. La figura 2b muestra la secuencia de perfiles de sobresaturación correspondiente. Finalmente, en 2c se ha representado un mapa de isóneas de sobresaturación en el espacio x, t . Perfiles similares pueden obtenerse para diferentes concentraciones iniciales de las soluciones madre.

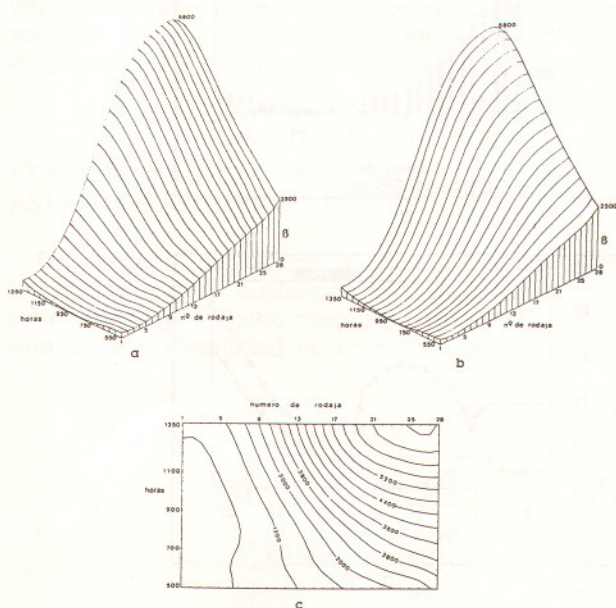


Figura 2

Evolución espacio-temporal de la sobresaturación. Soluciones Madre: SrCl_2 0,5 M y Na_2CO_3 0,5 N. a) Funciones de ajuste $\beta(t)$. b) Perfiles de sobresaturación para diferentes tiempos de difusión. c) Isóneas de sobresaturación en el espacio x, t .

El establecimiento de las funciones de ajuste $\beta(t)$ permite definir un parámetro secuencial, la velocidad de sobresaturación, que refleja la rapidez con la que el sistema se aleja del equilibrio en un punto determinado.

La velocidad de sobresaturación puede expresarse como:

$$V_{\beta} = \frac{\delta\beta}{\delta t} \quad [2]$$

de donde se desprende que la fórmula dimensional de la velocidad de sobresaturación viene dada por $[\text{T}^{-1}]$, ya que β carece de dimensiones. En consecuencia expresaremos V_{β} en términos de hora^{-1} . Dicho concepto ha sido utilizado como recurso explicativo en diferentes trabajos de crecimiento de cristales en geles (9), pero nunca ha sido formalizado.

Para calcular el valor de V_{β} en un punto determinado del sistema y en un instante determinado, basta con derivar la función de ajuste $\beta(t)$ correspondiente a dicho punto con respecto al tiempo e interpolar el valor que toma la función derivada $V_{\beta}(t)$ en el instante considerado.

El carácter no-homogéneo del sistema en concentración, pH y sobresaturación se refleja también en la velocidad de sobresaturación: la columna de gel no se sobresatura homogéneamente, sino que la velocidad de sobresaturación varía de un punto a otro. En la figura 3 se han representado los perfiles de V_{β} para diferentes tiempos de difusión. Como puede apreciarse, la velocidad de sobresaturación muestra un máximo sobre cuya localización hablaremos en apartados posteriores. Además el valor que toma V_{β} en un punto determinado no se mantiene constante en el tiempo, sino que evoluciona a su vez, tal como puede observarse en la figura.

FENOMENOLOGIA DE LA NUCLEACION: ASPECTOS ESPACIALES

La manifestación espacial más evidente de la nucleación en este tipo de sistemas la constituye la localización de los precipitados en un punto determinado de la columna de difusión.

Prieto et al. (8) correlacionan los perfiles de concentración, sobresaturación y pH, correspondientes al momento de la nucleación con la posición del primer precipitado. Dichos autores demuestran experimental-

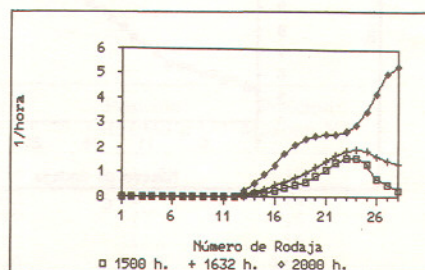


Figura 3

Perfiles de V_{β} para diferentes tiempos de difusión. Soluciones Madre: SrCl_2 0,1 M y Na_2CO_3 0,1 N.

mente que la distribución espacial de sobresaturaciones es insuficiente para explicar la localización de los núcleos. Tal como había sido predicho teóricamente por Henisch et al. (10), la relación entre las concentraciones de los reactivos no es irrelevante para un proceso controlado estocásticamente como la nucleación en un gel. Así, en el caso de compuestos débilmente solubles, la posición del primer precipitado no coincide con el máximo del perfil de sobresaturación. Por el contrario, se produce en una región en la que la relación entre las concentraciones de los reactivos toma valores en el entorno de la unidad.

Lo anteriormente dicho es especialmente patente en el caso de la estroncianita. En la figura 4 se han representado los perfiles de las diferentes variables físico-químicas del sistema en el momento de la nucleación (912 horas), para soluciones madre de las concentraciones indicadas. Tal como muestra la figura, los valores máximos de la sobresaturación se encuentran desplazados hacia el depósito fuente de CO_3^{2-} . En concreto en las rodajas 23-26. Sin embargo, los núcleos ocupan una región de la columna de gel (rodajas 17-21) en la que la relación $[\text{Sr}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ varía entre 1,98 y 0,77 (fig. 4b).

La posición del máximo de sobresaturación es fácilmente explicable por la distribución de especies carbonatadas que es a su vez pH dependiente. Para un pH = 10,5, la contribución de las especies HCO_3^- y H_2CO_3^0 a la concentración total de carbonatos es baja comparada con la del CO_3^{2-} . Por el contrario, a menor pH las especies HCO_3^- y H_2CO_3^0 son predominantes. Por otra parte, un examen detallado de la

figura 4c muestra cómo el pH se incrementa de 5,5 en la rodaja 3 hasta 10,5 en la rodaja 20, permaneciendo prácticamente constante a partir de esta rodaja. En consecuencia, en la región de pH más bajo la especie H_2CO_3^0 es predominante (rodajas 1-7), la especie HCO_3^- es mayoritaria en las rodajas 7-16 y los iones CO_3^{2-} son los más abundantes en las rodajas 16-28, tal como puede apreciarse en la figura 4d.

El hecho de que la concentración de CO_3^{2-} sea únicamente significativa en la región de alto pH, próxima al depósito fuente de Na_2CO_3 , explica que los máximos valores de la sobresaturación se hallen confinados a esta región del sistema.

La pendiente abrupta del perfil de pH se debe a la enorme sensibilidad de este parámetro frente a la concentración total de especies carbonáticas. El pH pasa de ser 5,5 para $[\text{C}]_{\text{Total}} \leq 14 \text{ mM/l}$ a 10,5 para $[\text{C}]_{\text{Total}} \geq 35 \text{ mM/l}$.

En la región de pH ascendente el gradiente de concentración de CO_3^{2-} es muy elevado (fig. 4d), ya que surge de la superposición de dos efectos, el debido al gradiente general de concentración de carbonatos y el debido al gradiente de pH. Es precisamente en esta zona en la que la concentración de CO_3^{2-} iguala a la del Sr^{2+} y tiene lugar la nucleación.

Los perfiles de sobresaturación no guardan ningún tipo de correspondencia con los de velocidad de sobresaturación. La región más sobresaturada no es necesariamente la región que se está sobresaturando más deprisa en un instante dado. Por el contrario, los máximos de la velocidad de sobresaturación coinciden

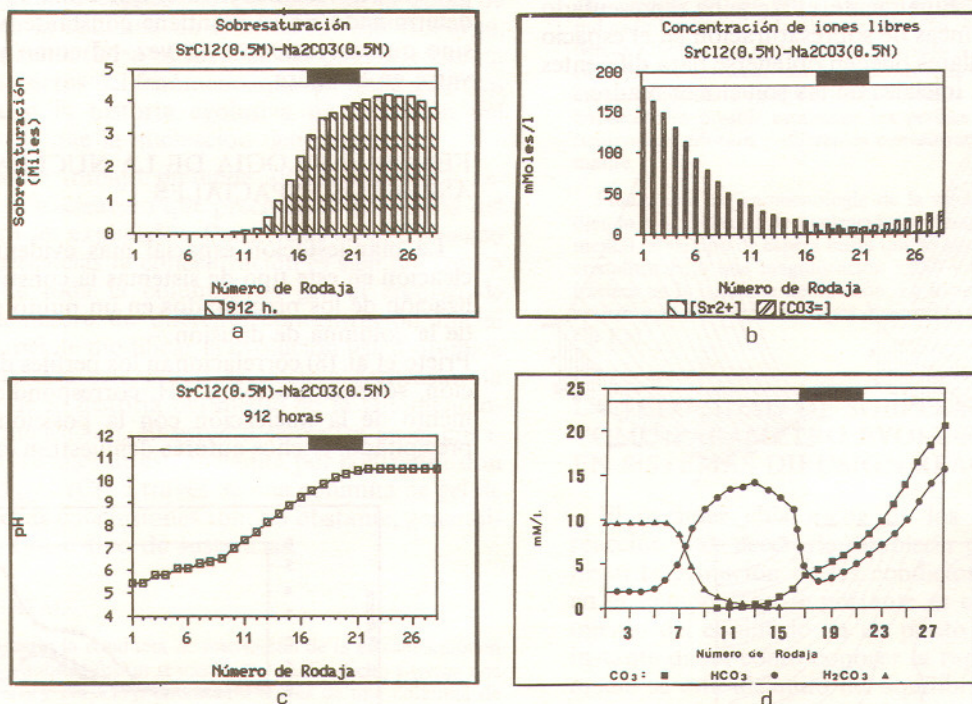


Figura 4

Perfiles correspondientes al momento de nucleación (912 horas). Soluciones Madre: SrCl_2 0,5 M y Na_2CO_3 0,5 N. a) Sobresaturación. b) Perfiles de concentración $[\text{Sr}^{2+}]$ y $[\text{CO}_3^{2-}]$. c) pH. d) Distribución de especies carbonáticas en la columna de gel. (La banda negra superior representa la posición del primer precipitado.)

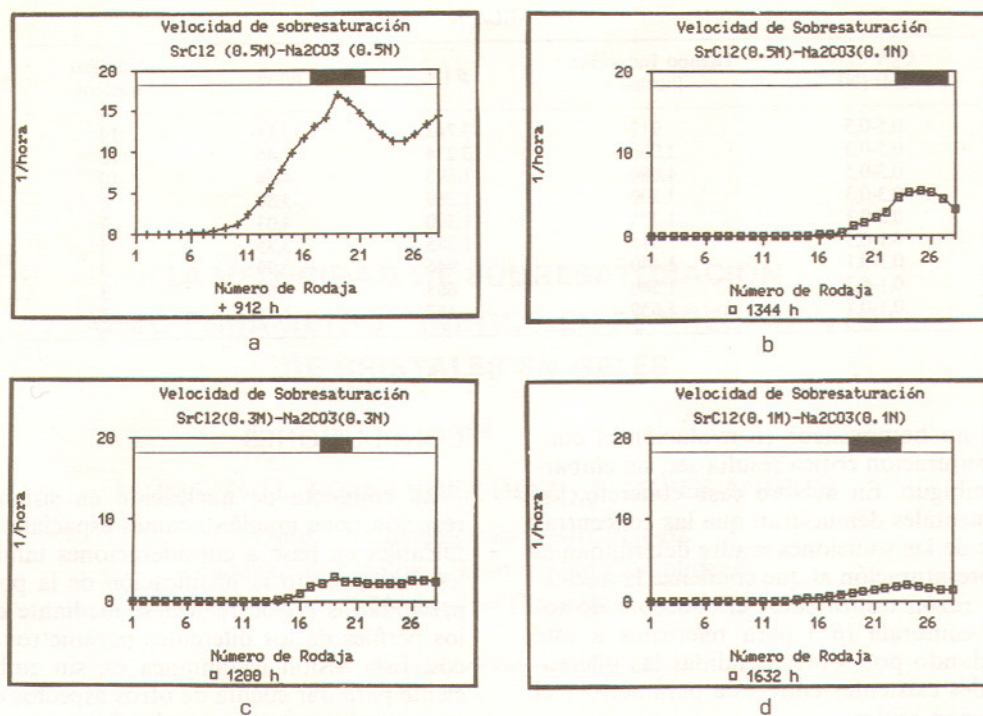


Figura 5

Perfiles de $V\beta$ para diferentes concentraciones iniciales. (La banda negra superior representa la posición del primer precipitado.)

con los tramos de ascenso del pH y en consecuencia con la posición con la zona de reacción. La figura 5 muestra los perfiles de $V\beta$ en el momento de la nucleación para diferentes concentraciones iniciales. La zona de reacción se ha representado en la parte superior de cada figura, con el objeto de reflejar su correspondencia con los máximos. Los resultados se han resumizado en la Tabla I que recoge además los valores del pH correspondientes a los dos extremos de la zona de reacción. La coincidencia de esta última con la zona de pH ascendente resulta de esta manera evidente.

FENOMENOLOGIA DE LA NUCLEACION: ASPECTOS SECUENCIALES

Un concepto de enorme relevancia cinética en la teoría clásica de la nucleación es el de «sobresaturación crítica» (β^*). Dicho concepto deriva de la expresión de la probabilidad de formación de un núcleo

crítico, que en el caso del crecimiento de cristales en solución toma la forma:

$$PN^* = \exp\left[\frac{M}{(\ln \beta)^2}\right] \quad [3]$$

donde M es una constante que depende de la geometría y de la energía libre de superficie de los núcleos. Puesto que velocidad de nucleación y probabilidad de nucleación son términos proporcionales, ambas resultan ser una función exponencial de $(\ln \beta)^2$. Ello permite pensar en la existencia de un valor crítico de la sobresaturación por encima del cual la velocidad de nucleación asciende rápidamente, mientras que para valores inferiores la nucleación es altamente improbable. La sobresaturación crítica señala de este modo la frontera del estado metaestable. Usualmente se toma como valor crítico de la sobresaturación el correspondiente a una velocidad de nucleación de un núcleo/seg cm^3 (11).

TABLA I

C_0A-C_0B (M) (N)	Zona Reacción	Sr^{2+}/CO_3^{2-} (Rango)	Rango pH	Posición Máximo β	Posición Máximo $V\beta$
0,5-0,5	17-21	1,98-0,77	9,4-10,4	24-25	19
0,5-0,3	20-23	1,59-0,88	9,8-10,5	24	22
0,3-0,5	16-18	1,80-0,86	9,4- 9,9	17	16
0,3-0,3	18-20	1,73-0,91	8,9- 9,9	23-24	19
0,5-0,1	23-27	2,02-0,63	8,4- 9,9	27-28	24-25
0,1-0,5	14-17	1,59-0,85	9,4- 9,9	22	16
0,3-0,1	22-24	1,96-0,74	8,9- 9,4	25-26	23
0,1-0,3	17-19	1,58-0,73	8,4- 9,9	23	18-19, 23
0,1-0,1	19-23	1,90-0,72	8,4-9,4	28	23

TABLA II

C ₀ A-C ₀ B (M) (N)	Tiempo Inducción (horas)	β (*)	$\delta\beta/\delta t$	Número núcleos
0,5-0,5	912	3.742	15,11	14
0,5-0,3	1.050	3.234	7,46	12
0,3-0,5	1.080	1.893	4,68	10
0,3-0,3	1.200	1.269	3,80	6
0,5-0,1	1.275	1.390	4,03	7
0,1-0,5	1.315	1.285	3,35	5
0,3-0,1	1.440	946	2,99	3
0,1-0,3	1.580	663	2,60	3
0,1-0,1	1.630	457	1,44	2

En sistemas no homogéneos en evolución el concepto de sobresaturación crítica resulta ser, sin embargo bastante ambiguo. En nuestro caso concreto, los hechos experimentales demuestran que las concentraciones iniciales de las soluciones madre determinan el valor de la sobresaturación al que comienza la nucleación. Por esta razón utilizaremos el concepto de sobresaturación «umbral» (β^*) para referirnos a este último valor, dando por sobreentendidas las diferencias conceptuales existentes entre este parámetro y el de sobresaturación crítica.

Como se ha señalado, el empleo de concentraciones iniciales diferentes se traduce en historias evolutivas diferentes. Por este medio es posible comparar la cinética de nucleación de sistemas análogos con historias distintas.

En la Tabla II se han recogido todos aquellos datos que de una u otra manera guardan relación con la evolución del medio. Los valores de β^* y $\delta\beta/\delta t$ son valores medios correspondientes a la zona de reacción. Las experiencias se han ordenado en función del tiempo de inducción experimental. Como puede observarse, cuanto mayores son las concentraciones iniciales de las soluciones madre, menor es el tiempo de espera para la nucleación. Ello es intuitivamente lógico si se piensa que el empleo de altas concentraciones iniciales se va a traducir en una más rápida sobresaturación del sistema. Del mismo modo, en lo que al momento y lugar de la nucleación se refiere, la velocidad de sobresaturación es mayor cuanto mayores son las concentraciones de las soluciones madre.

Los valores de la sobresaturación en el momento de la nucleación siguen, sin embargo, una pauta que no es previsible intuitivamente: Cuanto mayor es la velocidad de sobresaturación mayor es el nivel de metaestabilidad alcanzado. La sobresaturación umbral resulta ser de este modo una variable que depende de la evolución del sistema y que varía dentro de amplios márgenes (entre 3742 y 457 para las experiencias reseñadas en la Tabla II). En cualquier caso, los valores alcanzados por la sobresaturación son enormemente elevados, lo que es característico de un sistema con limitada movilidad de partículas.

Finalmente la densidad de núcleos decrece con el valor de la sobresaturación en el momento de la nucleación, tal como era de esperar según la teoría clásica de la nucleación (eq. [3]).

CONCLUSIONES

La conducta de nucleación en sistemas difusión-reacción tiene manifestaciones espaciales que son justificables en base a consideraciones también espaciales. En concreto la justificación de la posición de los precipitados puede realizarse mediante el examen de los perfiles de los diferentes parámetros fisico-químicos. Esta visión instantánea es, sin embargo, insuficiente para dar cuenta de otros aspectos del fenómeno que guardan relación con la «historia» del sistema.

Se hace necesaria en consecuencia la introducción de variables evolutivas en las formulaciones cinéticas relativas a la nucleación cristalina en este tipo de sistemas. En este sentido, la velocidad de sobresaturación se revela como el parámetro que mejor refleja el camino seguido por el sistema para alejarse del equilibrio. La correspondencia entre la velocidad de sobresaturación, la densidad de nucleación y el nivel de metaestabilidad alcanzado por el sistema queda sin duda demostrada por los hechos experimentales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del Proyecto de Investigación 472/84 financiado por la C.A.I.C.Y.T.

BIBLIOGRAFIA

- GARCÍA-RUIZ, J. M.; *J. Cryst. Growth*, **75**, 441 (1986).
- ROSENBERGER, F.; *Fundamentals of crystal growth: Macroscopic equilibrium and transport concepts*, Edit. Springer-Verlag, Berlín (1979).
- VAN ROSMALEN, R. J.; *Crystal growth processes: The role of steps and of mass-transfer in the fluid phase*, Thesis, Technische Hogeschool of Delft, The Netherlands (1977).
- HENISCH, H. K.; *Crystal growth in gels*, Edit. Pennsylvania State University Press, University Park (1970).
- PRIETO, M., VIEDMA, C., LÓPEZ-ACEVEDO, V., MARTÍN-VIVALDI, J. L. y LÓPEZ-ANDRÉS, S.; *J. Cryst. Growth*, **92**, 61 (1988).
- LUNDAGER MADSEN, H. E.; *Nephrologie*, **5**, 151 (1985).
- AMATHIEU, L.; *Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline de plates pris*, These, Université d'Aix-Marseille III (1985).
- PRIETO, M., FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. y LÓPEZ-ANDRÉS, S.; *J. Cryst. Growth* (1989).
- HENISCH, H. K.; *Crystals in gels and Liesegang rings*, Edit. Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- HENISCH, H. K. y GARCÍA-RUIZ, J. M.; *J. Cryst. growth*, **75**, 195 (1986).
- ZETTMLOYER, A. C.; *Nucleation*, Edit. Dekker, Nueva York (1969).