

## Figuras cristalinas de crecimiento en películas delgadas coloidales

Por G. E. VILLAR

PROFESOR DE QUÍMICA FÍSICA EN LA FACULTAD DE INGENIERÍA Y DE QUÍMICA COLOIDAL EN EL INSTITUTO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTEVIDEO

El fenómeno de la cristalización, compleja en sí, lo es todavía más cuando al agua madre se agrega un coloide peptonizado por calentamiento, pero susceptible de gelificar a la temperatura ambiente, lo que trae como consecuencia un aumento considerable de la viscosidad del líquido (1) simultáneamente con el desarrollo del proceso de cristalización.

Si además, la preparación se extiende en forma de película fina sobre una lámina de vidrio, el fenómeno adquiere particularidades muy interesantes, desde que por una parte la resistencia opuesta por el coloide y por otra, la anulación casi total de los esfuerzos según la dirección normal a la placa, modifican de tal modo el proceso, que los resultados obtenidos difieren notablemente de los correspondientes a la cristalización normal (2).

Por lo general se obtienen en estas condiciones formas arborescentes en las que si el espesor de la película es suficientemente fino, puede desaparecer aún a la observación microscópica la estructura cristalina.

La forma arborescente se presenta en estas circunstancias con tanta frecuencia, que algunos autores (3) han llegado a afirmar que todas las sustancias cristalizan en medios coloidales en un modo análogo sino idéntico.

Aún cuando en estas cristalizaciones se presenta a menudo la forma arborescente, son tantas las excepciones, que no es posible admitir que la cristalización en medios coloidales se manifieste siempre en forma semejante, e independiente por lo tanto de la naturaleza del coloide y del cristaloido.

Las preparaciones que ilustran las figuras 1, 2, 3 y 4 ponen de manifiesto la diversidad de formas que pueden

obtenerse en estas cristalizaciones, que según se detalla más adelante, no son específicas de la coloididad del medio y pueden presentarse en ausencia de coloides.

La figura 1 corresponde a una cristalización de oxalato de amonio en gelatina y se caracteriza por su estructura



Figura 1



Figura 2

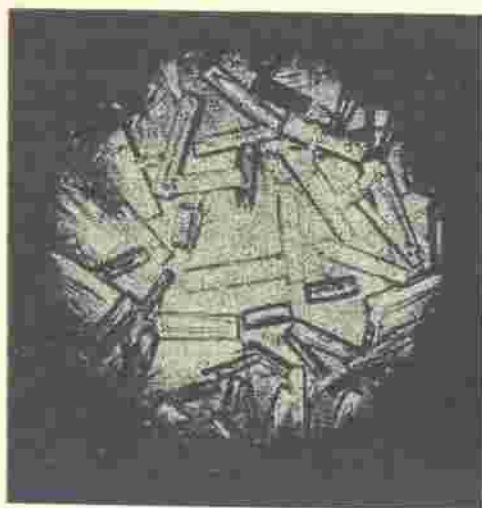


Figura 3

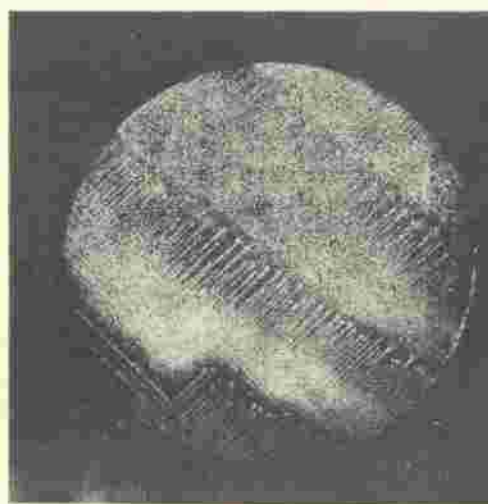


Figura 4

liqueniforme, mientras que la cristalización de fosfato amónico monobásico que ilustra la figura 2, presenta una forma arborescente de características distintas.

La estructura foliácea que predomina en las preparaciones 1 y 2, tiene una importancia muy relativa en la preparación 3 correspondiente a una cristalización de sulfato

de amonio en goma Senegal, desapareciendo por completo en la preparación 4 obtenida cristalizando nitrato de bario en gelatina, la que no presenta configuración arborescente alguna.

### Influencia del cristaloides

Cuando la cristalización se efectúa en películas suficientemente delgadas, la naturaleza del cristaloides tiene una influencia preponderante en la forma obtenida.

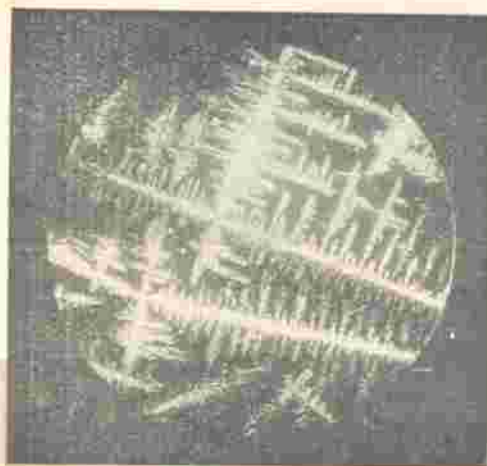


Figura 5



Figura 6

Las figuras 5, 6 y 7 ponen en evidencia la similitud de forma de las preparaciones obtenidas cristalizando en películas delgadas, una solución de cloruro de amonio en ausencia de coloide (figura 5) y en presencia de gelatina (figura 6) y de goma Senegal (figura 7).

Existe también una relación estrecha entre la estructura cristalina y la configuración molecular del cristaloides. Considerada desde este punto de vista, la cristalización en medios coloidales parecería ajustarse a las leyes que rigen el fenómeno simple, siendo posible generalizar la ley de Groth a estos casos, ampliándola de la siguiente manera: *cuanto más sencilla sea la composición química del cristaloides, tanto más simple será la forma cristalina obtenida en películas delgadas coloidales.*

La evidencia experimental de aquella afirmación, se encuentra en las preparaciones 8, 9, 10 y 11. correspon-

dientes a cristalizaciones en gelatina de sales de potasio de complejidad creciente en su estructura molecular ( $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ ), que se caracterizan por tener formas cristalinas cada vez más complejas.

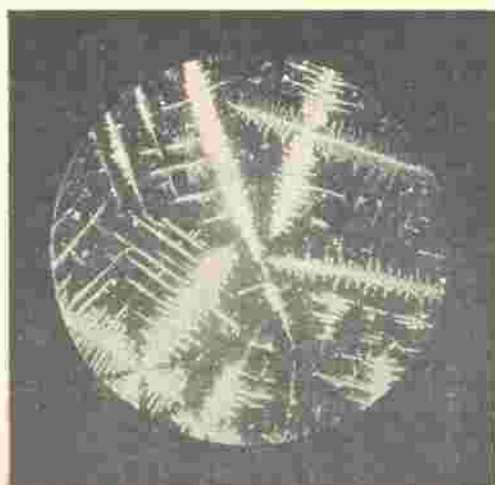


Figura 7



Figura 8

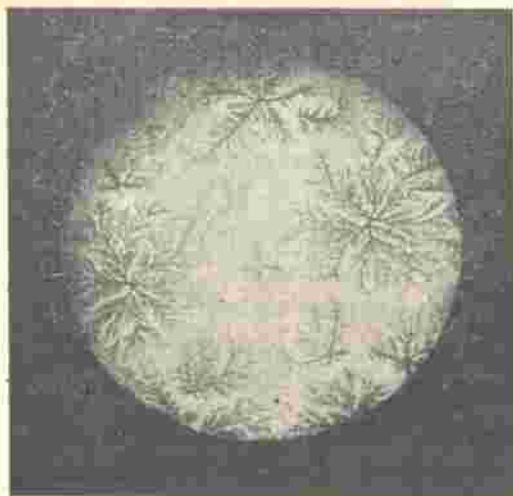


Figura 9

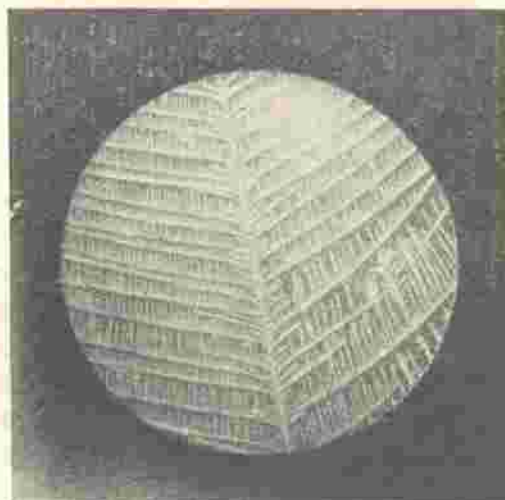


Figura 10

Las consideraciones que anteceden ponen de manifiesto la exactitud, dentro de ciertos límites, de la opinión de Monnier y Vogt (4) que admiten una relación tan íntima entre la naturaleza química del cristalóide y su forma de cristalizar en determinado medio coloidal, que aseguran ser posible la identificación de un cuerpo puro por las ca-

cunstances es posible conseguir formas arborescentes semejantes, según ilustra la preparación 5 obtenida en ausencia de coloide, y según se observa en las dentritas de plata o de cobre nativos, así como en las figuras de crecimiento del agua congelada que cristaliza en la singonía exagonal bajo la forma de cristales no continuos de diferentes formas esqueléticas exarradiadas (7).

El coloide ejercería en cierto modo una acción protectora durante el proceso de cristalización, desde que las corrientes de convección y las perturbaciones mecánicas se atenúan notablemente en el seno de las geles en las que es posible obtener por tal motivo, cristales de formas singularmente regulares (8).

El proceso de gelificación del coloide se desarrolla conjuntamente con el de evaporación y trae aparejado un aumento considerable de la viscosidad del medio, lo que representa una resistencia importante al desarrollo de los gérmenes cristalinos. Se produce así una notable reducción de la velocidad de cristalización, simultáneamente con un aumento considerable del poder de germinación espontánea, provocado por el incremento producido en el grado de sobresaturación del hidrogel.

Debido a estas circunstancias, se obtienen frecuentemente preparaciones en las que no es posible identificar al exomen microscópico los cristales que constituyen las formas de cristalización. Esto sucede particularmente en los casos en que el cristaloides tiene la propiedad de acelerar la gelificación, con lo que el fraguado se produce antes de que el poder de germinación espontánea haya alcanzado un valor apreciable.

Por razones semejantes a las que se acaban de exponer, se explicaría la estructura netamente cristalina que se observa generalmente en las cristalizaciones obtenidas en gelatina, de cloruros, bromuros y otras sales que tienen la particularidad de retardar la gelificación (9).

Como la viscosidad de los hidrosoles está íntimamente ligada a la concentración del coloide disperso (10), es éste otro factor que influye en el proceso de cristalización, obteniéndose formas de apariencia tanto menos cristalina, cuanto mayor es la concentración del coloide empleado.

A pesar de las diferencias notables que se observan en las velocidades de gelificación de los coloides, el pro-

ceso de cristalización sólo es afectado en forma muy relativa por la presencia de aquellos, porque como se hizo notar anteriormente, el mismo cristalóide adquiere en geles distintas formas cristalinás semejantes; esta particularidad podría atribuirse a la estructura similar que tienen generalmente las geles de las sustancias más diversas (11).

### Perturbaciones de la cristalización

La cristalización en medios coloidales puede modificarse sensiblemente por la influencia de numerosos factores, entre los cuales cabe destacar en primer término las variaciones de espesor de la película gelificable y las impurezas contenidas en los coloides empleados.

La variación de espesor de la película coloidal se traduce en un desarrollo desigual de las formas cristalinás, tanto más perfectas cuanto más delgado es dicho es-

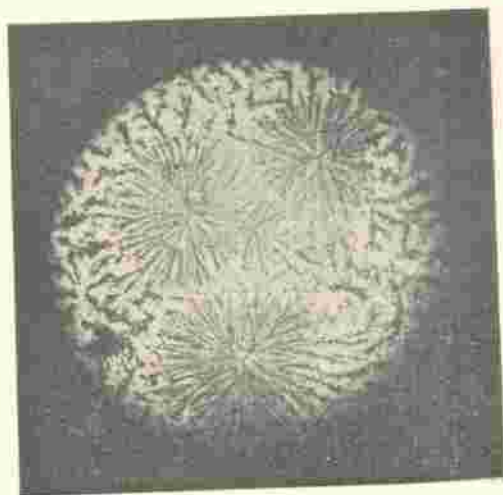


Figura 16

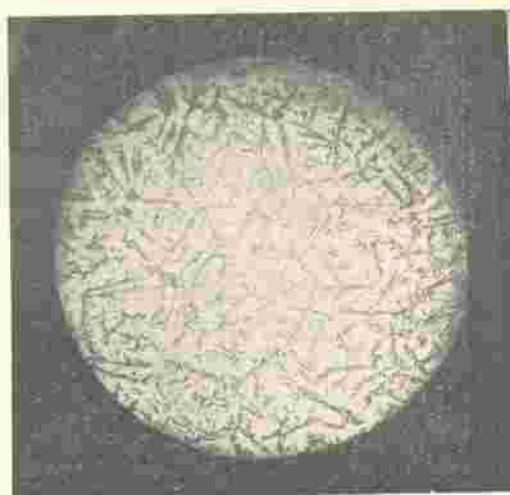


Figura 17

pesor, puesto que en esas condiciones el crecimiento se efectúa prácticamente según dos direcciones.

Un espesor variable significa una desigual desecación por evaporación, lo que origina diferencias importantes en el grado de sobresaturación del hidrogel, las que perturbaban sensiblemente el desarrollo del fenómeno de cristalización, adquiriendo la estructura características distintas según ilustran las figuras 15 y 16 correspondientes a for-

racterísticas de la forma cristalina obtenida en presencia de coloides. A este respecto conviene hacer notar que influencias de diversos órdenes, que se considerarán más adelante, pueden modificar notablemente la forma cristalina, lo que no permite aceptar en toda su amplitud tal afirmación.

Es conveniente destacar también la influencia que tie-



Figura 11

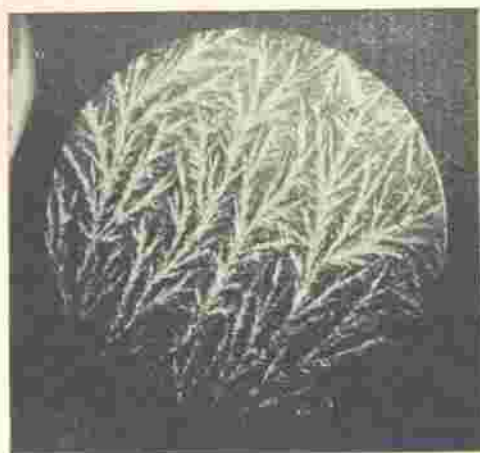


Figura 12

ne sobre la forma cristalina la concentración del coloidal, la que puede explicarse en forma muy satisfactoria por la teoría de Tammann (5).

Para valores elevados de la concentración, la germinación espontánea se manifestará rápidamente, pudiendo adquirir los gérmenes cristalinos un importante desarrollo antes de alcanzar la preparación un grado elevado de gelificación. En estas condiciones se obtienen formas de estructura francamente cristalina.

Por el contrario, operando con bajas concentraciones, la evaporación debe prolongarse el tiempo necesario para que la preparación alcance un grado de sobresaturación que provoque la germinación espontánea, la que en estos casos solamente se alcanza cuando el fraguado del hidrosol es casi completo. En estas circunstancias se reduce de tal modo la velocidad de cristalización, que por el reducido desarrollo de los gérmenes cristalinos, no es posible percibir forma alguna a la observación macroscópica.

### Influencia del coloide

Según se acaba de expresar, el cristaloides tiene una influencia preponderante en lo que atañe a la forma cristalina, teniendo en cambio el coloide una intervención importante en el desarrollo y en la estructura íntima de dicha forma cristalina.

Las preparaciones 12, 13 y 14 demuestran las formas arborescentes similares que adquiere el sulfato de aluminio al cristalizar en diversos medios coloides: goma Senegal, goma arábiga y agar-agar.

Las diferencias que presentan dichas preparaciones pueden atribuirse a las distintas velocidades de gelificación de los coloides, las que se traducen en resistencias

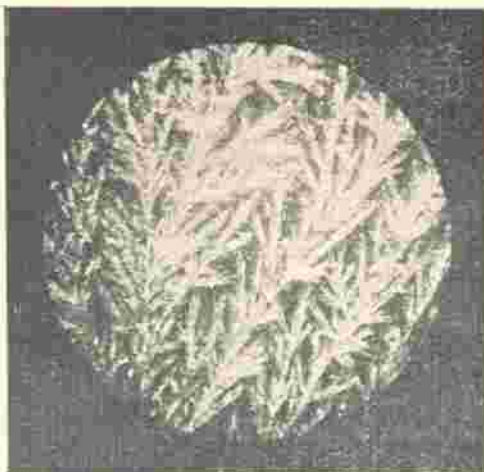


Figura 13

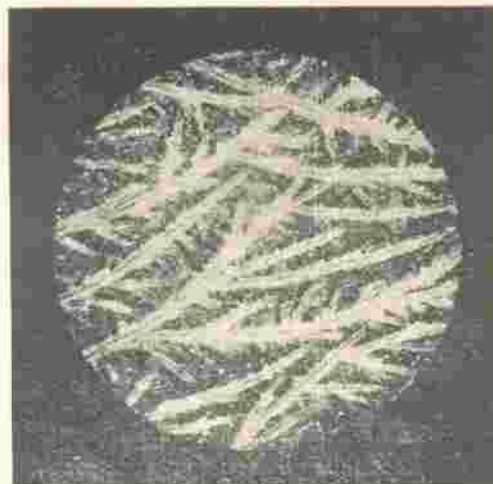


Figura 14

desiguales opuestas al crecimiento de las formas cristalinas, como consecuencia de las variaciones de viscosidad experimentadas por los medios semilíquidos durante la transformación hidrosol-hidrogel (6).

Aún cuando el coloide no parece influir fundamentalmente sobre las características de la forma cristalina, es indudable que tiene un rol fundamental en el proceso de cristalización, desde que su presencia facilita de un modo notable la formación de las estructuras que se están considerando; las que por otra parte, no son exclusivas del estado coloidal del medio, puesto que en determinadas cir-



mas cristalinas de nitrato de estroncio en gelatina, obtenidas en la misma preparación.

Respecto a los coloides utilizados en esta clase de cristalizaciones, hay una incertidumbre completa sobre su composición química, puesto que a menudo contienen sustancias extrañas cuya eliminación es extremadamente difícil (12). Por otra parte, son generalmente de orígenes tan diversos, que es arriesgado establecer con precisión su grado de pureza, a pesar de que en algunos casos el contenido en cenizas puede ser un índice eficaz de la marcha del proceso de purificación.

Por estas razones es imposible evitar la presencia de impurezas en las cristalizaciones, las que en algunas oportunidades pueden modificar sensiblemente la estructura cristalina de modo semejante a como la presencia de sustancias extrañas puede dar origen a formas imprevistas en la cristalización simple.

### Particularidades del fenómeno de cristalización

La cristalización en medios coloidales presenta como se ha indicado, muchas analogías con el fenómeno de cristalización propiamente dicho; sin embargo, hay entre estos dos fenómenos una diferencia esencial que reside en la constitución distinta del agua madre y del hidrogel en que se produce la cristalización en medios coloidales.

El agua madre es una solución y por consiguiente un medio rigurosamente homogéneo, mientras que la gel lo es solamente en apariencia.

El hidrosol obtenido peptonizando por calentamiento el coloide y en el que se ha dispersado también el cristaloi-de, experimenta al enfriarse una transformación que corresponde al proceso de gelificación. Los gránulos coloidales de dimensiones extremadamente pequeñas, aumentan progresivamente de volumen absorbiendo parcialmente el medio intermicelar que contiene disuelto el cristaloi-de. Los gránulos se unen luego unos a otros, correspondiendo el final de la gelificación a la unión completa de todos ellos, que por haber adquirido un gran desarrollo no podrán desplazarse en el líquido, constituyendo entonces un coágulo único (13) cuya rigidez dependerá de la cantidad de líquido retenido en los intersticios del conglomerado y fijado

por los gránulos coloidales al estado de imbibición o de hidratación (14).

Tal sería, pues, la estructura de la gel en vías de cristalizar, la que por lo tanto es en realidad un medio heterogéneo constituido por un esqueleto coloidal embebido en la solución del cristalóide.

El comienzo de la cristalización se produce al eliminarse parcialmente el agua de la gel por evaporación, lo que origina un estado de sobresaturación del cristalóide. Siendo el fenómeno de evaporación de carácter superficial, el grado de sobresaturación se adquirirá tanto más rápidamente cuanto mayor sea la superficie de contacto del hidrodol con la atmósfera, es decir, cuanto menor sea el espesor de la película gelificable. Por esta razón se observa

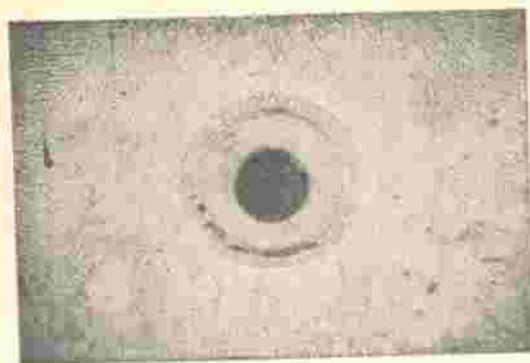


Figura 17

siempre el comienzo de la cristalización en los bordes de la película, desarrollándose las formas cristalinas en dirección hacia la zona central en que el espesor es mayor.

La figura 17 permite seguir la marcha de este proceso en una placa de gelatina bicromatada en la que simultáneamente con el fenómeno de cristalización se ha obtenido una precipitación rítmica de Liesegang.

Esta preparación pone de manifiesto la orientación seguida por el crecimiento de la estructura cristalina, cuyo desarrollo ha sido detenido en la zona central por el empobrecimiento de bicromato experimentado por la gel debido a la formación de los anillos de Liesegang.

## Detalle de las preparaciones mencionadas

Las cristalizaciones ilustradas por las figuras que anteceden han sido obtenidas en películas de hidrosoles extendidos sobre placas de cristal.

Estos hidrosoles han sido preparados mezclando en partes iguales las soluciones coloidales y las soluciones salinas cuyas concentraciones se detallan a continuación:

- Figura 1, gelatina al 10 % y oxalato de amonio al 10 %.  
 " 2, gelatina al 10 % y fosfato amónico monobásico al 30 %.  
 " 3, goma Senegal 10 % y sulfato de amonio al 50 por ciento.  
 " 4, gelatina al 10 % y nitrato de bario al 15 %.  
 " 5, cloruro de amonio al 20 %.  
 " 6, gelatina al 10 % y cloruro de amonio al 20 %.  
 " 7, goma Senegal 10 % y cloruro de amonio al 20 por ciento.  
 " 8, gelatina al 10 % y cloruro de potasio al 20 %.  
 " 9, gelatina al 10 % y sulfato de potasio al 15 %.  
 " 10, gelatina al 10 % y oxalato de potasio al 15 %.  
 " 11, gelatina al 10 % y ferrocianuro de potasio al 20 por ciento.  
 " 12, goma Senegal 10 % y sulfato de aluminio al 30 por ciento.  
 " 13, goma arábiga 5 % y sulfato de aluminio al 30 por ciento.  
 " 14, agar agar al 1 % y sulfato de aluminio al 30 por ciento.  
 " 15, y 16, gelatina al 10 % y nitrato de estroncio al 30 por ciento.  
 " 17, gelatina al 10 % y bicromato de potasio al 20 por ciento. Precipitación obtenida con nitrato de plata normal.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.—W. Kopaczewski. — *Traité de Biocolloïdologie, Phénomènes Colloïdaux.* — Gauthier, Villars & Cie., París. 1932.
- 2.—St. Leduc. — *Solutions and Life, J. Alexander, Colloid Chemistry.* Chemical Catalog Co., New York. 1928.
- 3.—W. Kopaczewski. — *Traité de Biocolloïdologie, Essais de Morphogénie.* Gauthier, Villars y Cie., París. 1933.

- 4.— **W. Kopaczewski.** — Obra mencionada anteriormente.
- 5.— **E. S. Hedges.** — *Colloids*. Edward Arnold & Co., London, 1931.
- 6.— **E. Heymann.** — *The Sol-Gel Transformation*. — Hermann & Cie., Paris, 1936.
- 7.— **A. K. Boldyrev.** — *Cristalografía*. — Editorial Labor S. A., Barcelona, 1934.
- 8.— **E. S. Hedges.** — Obra mencionada anteriormente.
- 9.— **W. Kopaczewski.** — *Traité de Biocolloïdologie, Biocolloïdes*. — Gauthier, Villars & Cie., Paris, 1931.
- 10.— **Zsigmondy.** — *Traité de Chimie Colloïdale*. — Dunod, Paris, 1926.
- 11.— **A. Boutaric.** — *Les Colloïdes et l'Etat Colloïdal*. — Félix Alcan, Paris, 1931.
- 12.— **J. Duclaux.** — *Les Colloïdes*. — Gauthier, Villars & Cie., Paris, 1933.
- 13.— **P. Bary.** — *Les Colloïdes*. — Dunod, Paris, 1933.
- 14.— **R. H. Bogue.** — *Traité de Chimie Colloïdale*. — Hermann et Cie., Paris, 1928.