

## EVALUACION DE LA SOBRESATURACION EN EL CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES: APLICACION AL $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (YESO)

PRIETO, M., WIEDMA, C., LOPEZ-ACEVEDO, V.,  
MARTIN-VIVALDI, J.L., y LOPEZ-ANDRES, S.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas  
Universidad Complutense. 28040-MADRID.

**ABSTRACT.**- The evaluation of supersaturation is an essential requirement to describe, confront and explain crystal growth experiences. However, in the case of crystal growth in gels, the experiences are only described attending to the initial concentrations of the diffusing reagents, and to the experimental configuration. This fact is related to theoretical deficiencies about two aspects of the technique: The quantification of mass-transfer and the establishment of "crystallization criteria" to predict time and location for first precipitation.

In this work an ensemble of laboratory experiences has been specifically designed to test the evolution, in space and time, of supersaturation in an actual (finite) system. The problem is worked out attending to several complexity factors: Free ions as well as complexes, and silica gel  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  "unloading" are considered to evaluate supersaturation.

**Key words:** Crystal Growth, Diffusion, Crystal Growth in Gels, Supersaturation, Gypsum.

**RESUMEN.**- La evaluación de la sobresaturación es un requisito esencial a la hora de describir, comparar e interpretar experiencias de crecimiento cristalino. Sin embargo, en el caso del crecimiento de cristales en geles, las experiencias se describen atendiendo solamente a las concentraciones iniciales de los reactivos y a la configuración experimental. No se hace mención alguna de la sobresaturación. Este hecho está en relación con deficiencias teóricas acerca de dos aspectos de la técnica: La cuantificación de la Transferencia de Masa y el establecimiento de "Criterios de Cristalización" que permitan predecir el mo-

mento y posición del primer precipitado.

En este trabajo se recogen un conjunto de experiencias de Laboratorio, específicamente diseñadas para testificar la evolución, espacial y temporal, de la sobresaturación de un sistema (finito) real. El problema se aborda atendiendo a diversos factores de complejidad: Para evaluar la sobresaturación se consideran tanto los iones libres como los complejos presentes en la solución, así como la "descarga" del gel de sílice en  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ .

**Palabras clave:** Crecimiento de Cristales, Difusión, Crecimiento en Geles, Sobresaturación, Yeso.

### 1. Introducción

La evaluación de la sobresaturación es un requisito esencial a la hora de describir, comparar e interpretar experiencias de crecimiento cristalino. En el caso del crecimiento de cristales a partir de soluciones, el valor numérico de la sobresaturación relativa puede depender considerablemente de la definición de concentración aplicada (Van Leuwen, 1979). El uso de conceptos como "Sobresaturación Termodinámica" (Cardew et al., 1979) y/o "Afinidad al Crecimiento" (Van Leuwen y Blomen, 1979) constituye un intento de soslayar este problema mediante el empleo de expresiones rigurosas y comparables de la "fuerza conductora" (driving force) de la cristalización.

La técnica de crecimiento de cristales en geles es una variante del crecimiento en solución por reacción química, en la que se ha eliminado la convección mediante el empleo de un gel como medio difusor. Sin embargo, en este caso, las experiencias se describen en general atendiendo exclusivamente al valor de las concentraciones iniciales de los reactivos y a la configuración geométrica del dispositivo experimental. No se realiza ninguna mención cuantitativa del valor de la sobresaturación inicial a la que se produce la primera nucleación, ni de su variación a lo largo del proceso de crecimiento. La enorme complejidad del problema justifica no obstante esta ausencia.

En efecto, el crecimiento de cristales en geles transcurre en condiciones no estables, de manera que el valor de la sobresaturación evoluciona continuamente con el tiempo en cada punto del sistema. Además se mantiene un gradiente de sobresaturación a lo largo de la columna de gel, diferente para tiempos de difusión diferentes. Las dificultades en la cuantificación de la sobresaturación están por tanto en relación con deficiencias teóricas acerca de dos aspectos de la técnica: la cuantificación de la "Transferencia de Masa" y el establecimiento de "Criterios de Cristalización" rigurosos, que permitan predecir el momento y posición del primer precipitado.

En el crecimiento de cristales en geles la transferencia de masa se realiza por difusión. Como consecuencia, el tratamiento teórico del transporte ha consistido generalmente en dar soluciones analíticas a las leyes de Fick. Sin embargo tales aproximaciones analíticas suponen la consideración de la columna de difusión como semiinfinita y la existencia de unas soluciones madre inagotables, mientras que los sistemas reales son, por el contrario, finitos.

Recientemente Henisch y García-Ruiz (1986a) han realizado una implementación para microordenador que permite resolver la ecuación de difusión de Fick, en función del tiempo, por métodos numéricos iterativos. Esta forma de abordar el problema constituye un procedimiento adecuado para sistemas finitos con diferentes configuraciones

Con respecto al segundo aspecto teórico, los "Criterios de Cristalización", Henisch y García-Ruiz (1986b) consideran el caso de un sistema con dos reactivos que contradifunden hasta encontrarse y generar un producto de reacción débilmente soluble. De acuerdo con estos autores, para que se forme un precipitado, no es suficiente que el producto local de las concentraciones exceda un cierto valor  $K_s > K_s$  (producto de solubilidad); debe introducirse una segunda condición, la "Igualdad de Rango" de las concentraciones de los reactivos (expresadas en equivalentes), para explicar los resultados experimentales. Usando ambas condiciones Henisch (1986) realiza un programa para microordenador en orden a predecir la posición del primer y sucesivos precipitados, en el caso de la formación de anillos de Liesegang.

Desafortunadamente, hasta el momento, las implementaciones para microordenador descritas están establecidas en base a un algoritmo unidimensional y no distinguen entre precipitados micro y macrocristalinos. Además los sistemas estudiados son hipotéticos y conllevan diversas simplificaciones del problema. Por ejemplo, se asume la completa ionización de los reactivos y no se considera la modificación del Coeficiente de Difusión con la concentración. Estos tratamientos del problema constituyen por tanto un buen instrumento desde un punto de vista interpretativo, pero no permiten realizar predicciones cuantitativas.

El presente trabajo significa un intento de testificar directamente la evolución espacial y temporal de la sobresaturación en un sistema real. El problema se ha abordado atendiendo a diversos factores de complejidad. Para evaluar la sobresaturación se consideran tanto los iones libres como los complejos presentes en la solución intersticial, así como la "descarga" del gel en  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ .

## 2. Experimental

Se han realizado testificaciones de la transferencia de masa en un sistema de doble difusión-reacción, usualmente denominado técnica del gel inerte (García-Ruiz, 1981). En dicho sistema, dos reactivos,  $\text{CaCl}_2$  y

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , difunden a través de una columna gel de sílice de 28 cm. de longitud y 0.9 cm. de diámetro, para encontrarse y generar  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cuando se alcanza una determinada sobresaturación. El gel de sílice se preparó por acidificación de una solución de metasilicato sódico ( $\rho=1.05$  grs./cc.) con HCl 1N. El pH inicial del gel se ajustó a 5.5 en todos los casos. En los depósitos fuente se introdujeron 8 cc. de soluciones madre de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  diversas concentraciones.

La testificación de la transferencia de masa se realizó mediante experiencias específicas, separadamente para cada uno de los reactivos. Con tal fin se efectuaron experiencias consistentes en dejar difundir los reactivos durante periodos de tiempo preestablecidos (3, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56, 64, 72 y 80 días), partiendo de soluciones madre de las concentraciones citadas. Transcurrido el periodo de difusión, las columnas de gel se cortaron en rodajas de 1 cm. de longitud para su posterior análisis químico.

Las concentraciones totales de los diferentes constituyentes químicos (Calcio, Sulfato y Sodio) así determinadas, se refieren lógicamente al volumen total de rodaja de gel (polímeros + agua intersticial =  $0.65 \text{ cm}^3$ ). La concentración real de la solución intersticial no coincide por tanto con este valor. Ni siquiera tiene que coincidir con la concentración referida al % en peso de agua intersticial presente en el gel.

Con el objeto de establecer valores adecuados para las concentraciones de la solución intersticial, se ha determinado el "Agua Eficaz" existente por unidad de volumen de gel. Para ello, en un cristizador, se pusieron en contacto 100 cc. de solución 1M y 100 cc. de gel inerte, dejándose evolucionar el conjunto durante 3 meses, hasta que se alcanzó el equilibrio. Posteriormente se midió la concentración residual de la solución madre, y a partir de este dato se estimó el % en peso de "agua eficaz". Dicho valor resulta ser de un 95.6% respecto al peso total de gel, lo que se explica por la débil interacción polímeros-agua existente en este tipo de geles.

Establecido el porcentaje de agua eficaz, las concentraciones de corrigieron en función de su valor. Las concentraciones así estimadas constituyen los valores globales referidos a las rodajas completas, obviándose el gradiente existente dentro de cada rodaja. Los gráficos que representan la concentración a lo largo de la columna de gel son por tanto escalonados, entendiéndose que el gradiente real de concentraciones vendría dado por la envolvente de los escalones.

### 3. Transferencia de masa en sistemas difusivos finitos

En el sistema difusivo descrito, la transferencia de masa sigue unas pautas completamente diferentes de las previstas teóricamente para sistemas semiinfinitos. En la figura 1a se han representado los valores de la concentración total de Calcio (milimoles/litro) para las diferentes rodajas de gel. Las rodajas se han numerado de la 1 a la 28, siendo la primera la que se encuentra en contacto con la solución madre de  $\text{CaCl}_2$ . Las diferentes curvas corresponden a los tiempos de difusión señalados.

Como puede observarse, la forma de las curvas evoluciona continuamente con el tiempo. Sólo la curva correspondiente a un breve periodo de difusión (8 días) tiene un aspecto asimilable al previsto teóricamente para sistemas semiinfinitos con depósitos fuente inagotables. Esta curva coincide asimismo con las obtenidas por Henisch y García-Ruiz (1986 a) para pequeños tiempos de computación. Por el contrario, las curvas relativas a tiempos de difusión mayores, si bien recuerdan a las desarrolladas por estos autores para sistemas finitos con depósitos fuente también finitos, difieren de ellas debido a que, en el sistema real, el extremo final de la columna de gel (Rodaja 28) no constituye un sumidero de concentración 0.

La evolución morfológica de las curvas de concentración, a lo largo del tiempo, se traduce en una progresiva disminución de la concentración en las rodajas del extremo inicial, al tiempo que se produce un aumento de

la concentración en las rodajas del extremo final. Ello tiene como consecuencia una modificación permanente de las condiciones de borde que imposibilita el tratamiento analítico del problema. lógicamente, si la formación de un precipitado no interrumpiera el proceso, las curvas tenderían a convertirse en una línea horizontal que representaría una concentración final, homogénea para toda la columna. En la figura 1b puede observarse esta tendencia. En ella se han representado, en función del tiempo de difusión, los valores de la concentración para diferentes rodajas de gel. En todos los casos, tras un tramo inicial de ascenso, la concentración disminuye. La rodaja nº 1 no es una excepción, aunque su tramo de ascenso, al producirse durante los primeros 8 días de difusión, no ha quedado reflejado en la gráfica. Únicamente las rodajas más alejadas del depósito fuente experimentan un aumento continuado de la concentración, al menos en el rango de tiempos de observación considerado. El resultado es que todas las curvas convergen hacia valores de la concentración cada más próximos, a medida que aumenta el tiempo de difusión.

**4. Descarga del gel en Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>**

El gel de sílice descrito tiene la peculiaridad de que en su formación se produce NaCl, subproducto soluble, que ionizado pasa a formar parte de la solución intersticial. De este modo la expresión "técnica del gel inerte", aplicada al dispositivo experimental que aquí utilizamos, tiene más valor como convenio terminológico que como descripción de una realidad.

En efecto, la existencia de Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup> en la solución intersticial supone, en primera instancia, una alteración de la difusividad de los reactivos. En segundo lugar, la interacción de estos iones con los reactivos en solución puede dar lugar a la formación de complejos. Por ejemplo, la formación del par iónico NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup> es de gran importancia en el crecimiento del yeso, ya que supone una enorme disminución de la concentración de sulfato como especie iónica libre [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. En consecuencia, la sobresaturación real del sistema tiene valores menores que los que podrían esperarse si no se tuviese en cuenta la presencia de Na<sup>+</sup> en el gel.

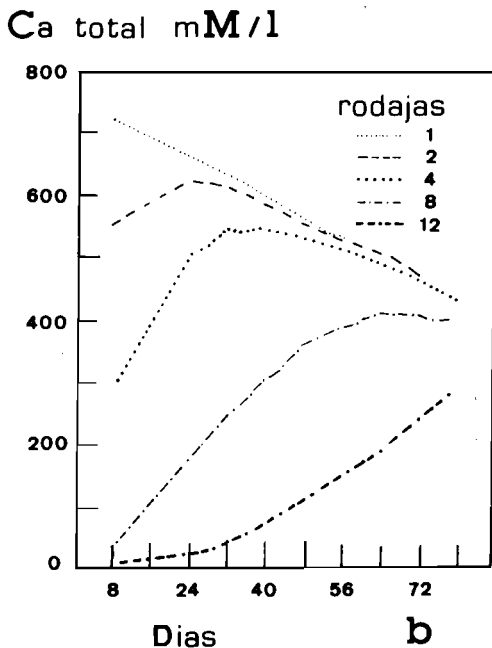
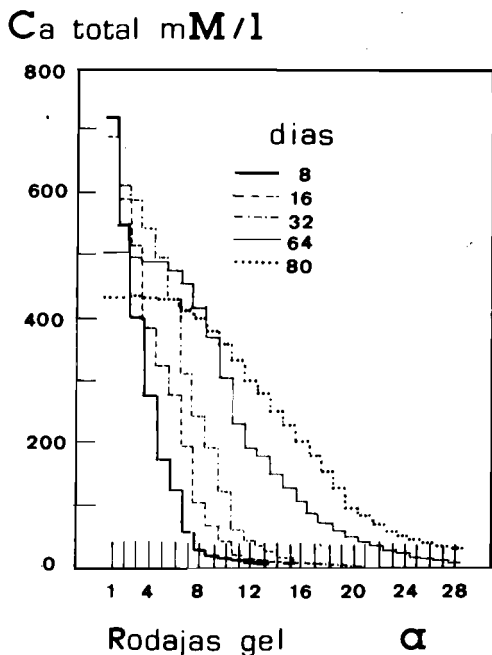


Fig. 1- Transferencia de masa en gels. a) Concentración de Calcio a lo largo de la columna de gel para diferentes tiempos de difusión. Solución madre CaCl<sub>2</sub> 1M.

La interferencia del  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  intersticiales, en el transporte y en la sobresaturación, no puede obviarse en un tratamiento riguroso del problema. Por otra parte, tampoco es suficiente tratar esta interferencia en base a la concentración inicial de ambos elementos, homogénea a lo largo de toda la columna de difusión: Los dos recipientes fuente de reactivo son a la vez cámara de recepción para el  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  existentes en el gel, que de este modo se "descarga".

En la figura 2a se ha representado la descarga en  $[\text{Na}^+]$  del gel hacia dos recipientes fuente que contienen 8 cc. de  $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada. Una vez más las condiciones de borde varían continuamente con el tiempo, y la morfología de las curvas también. Lógicamente, en el límite las curvas tenderían a la horizontalidad.

La figura 2b ilustra la influencia de la interacción entre las diferentes especies presentes en solución en la difusividad de cada una de ellas. En este caso uno de los depósitos fuente, el inmediatamente adyacente a la rodaja número 1, se rellenó con  $\text{CaCl}_2$  1M en lugar de agua bidestilada. Como conse-

cuencia la descarga del gel en sodio es asimétrica, disminuyendo considerablemente la difusividad hacia el recipiente que contiene el reactivo.

**5. Asociaciones iónicas y sobresaturación**

En el caso del yeso la expresión termodinámica correcta de la sobresaturación viene dada por (Van Rosmalen et al, 1982):

$$\beta = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) / K_{sp} \quad (1)$$

donde  $a(\text{Ca}^{2+})$  y  $a(\text{SO}_4^{2-})$  son las actividades de los iones libres en solución, y  $K_{sp}$  el producto de solubilidad termodinámico ( $10^{-4.62}$  a  $25^\circ\text{C}$ ).

La ecuación (1) muestra que la estimación de la sobresaturación requiere conocer las actividades de los iones libres. Van Leuwen y Blomen (1979) expresan las actividades en términos de molalidades y coeficientes de actividad, a partir de la teoría de Debye-Hückel para soluciones moderadamente concentradas. Estos autores han demostrado que este método da resultados muy precisos en el cálculo de sobresaturaciones. Incluso para el caso del

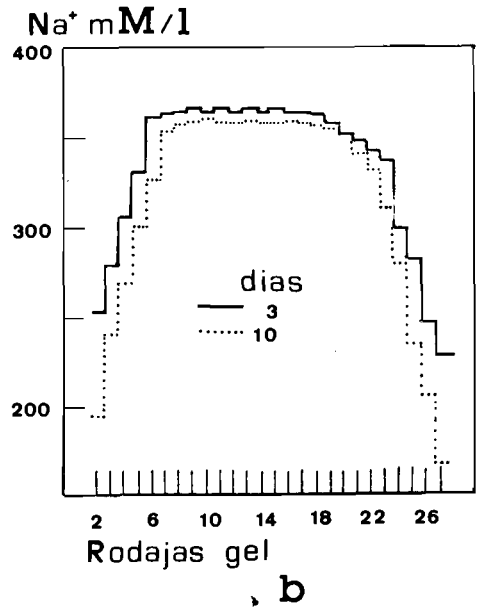
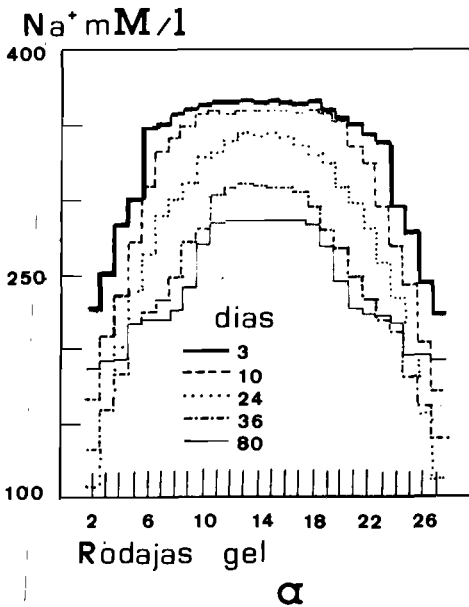


Fig. 2- Descarga del gel en  $\text{Na}^+$  hacia los recipientes fuente para diferentes tiempos de difusión.

yeso, a pesar de tener una solubilidad relativamente alta, los valores de la afinidad al crecimiento obtenidos por esta vía no difieren apreciablemente de los estimados por otras.

La aplicación de la fórmula de Debye-Hückel para el cálculo de los coeficientes de actividad requiere el conocimiento de la fuerza iónica, para lo cual deben tenerse en cuenta tanto las asociaciones iónicas como los iones libres presentes en la solución (Lundager, 1985). Esto es especialmente importante en el caso del yeso, puesto que el complejo soluble  $\text{CaSO}_4$  es cuantitativamente muy significativo (Amathieu, 1985).

Con este objeto, a partir de los valores analíticos de las concentraciones globales de los constituyentes químicos en solución, deben calcularse las concentraciones de los iones libres y de los complejos. Para ello es necesario resolver un sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones de balance de masas y los equilibrios de las asociaciones iónicas. En este caso, las concentraciones globales en calcio, sulfato, sodio y cloro son conocidas a partir de los análisis químicos de las rodajas de gel. El pH constituye además un dato complementario. A partir de estos datos pueden calcularse las concentraciones de los iones libres ( $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{SO}_4^{=}]$ ,  $[\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{Na}^+]$ ,  $[\text{H}^+]$ ) y de los complejos solubles ( $[\text{CaSO}_4]$ ,  $[\text{HSO}_4^-]$ ,  $[\text{CaOH}^+]$ ,  $[\text{NaSO}_4^-]$ ,  $[\text{NaOH}]$ ). Para realizar estos cálculos se ha puesto a punto un programa de microordenador similar al descrito por Lundager (1985) para el oxalato cálcico. El fundamento del cálculo se basa en la resolución del sistema de ecuaciones mediante el método iterativo de Newton-Raphson. Las constantes de equilibrio de las asociaciones iónicas se obtuvieron a partir de las Tablas de Constantes de Estabilidad Críticas (Martel y Smith, 1974).

Partiendo de estos datos es posible calcular la fuerza iónica y los coeficientes de actividad de los iones libres. Finalmente el conocimiento de  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{SO}_4^{=}]$ ,  $\gamma(\text{Ca}^{2+})$  y  $\gamma(\text{SO}_4^{=})$  permite conocer  $a(\text{Ca}^{2+})$  y  $a(\text{SO}_4^{=})$  y en consecuencia la sobresaturación  $\beta$ .

## 6. Iones libres y complejos a lo largo de la columna de gel

A partir de los datos analíticos, mediante el programa descrito, se ha estudiado la evolución temporal de las concentraciones, en cada punto de la columna de gel, de las diferentes especies presentes en la solución.

En la figura 3a se ha representado la concentración de las rodajas de gel en calcio y sulfato total ( $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ ,  $[\text{SO}_4^{=}]_{\text{total}}$ ), comparándose estos valores con los correspondientes a las especies iónicas libres. Las curvas se han obtenido tras 64 días de difusión, a partir de soluciones madre 1M. Los valores de las concentraciones globales resultan ser significativamente más altos que los correspondientes a las especies iónicas libres. Como ya se ha dicho, la razón radica en la existencia de calcio y sulfato que forman parte de complejos presentes en la solución.

En la figura 3b se han representado las concentraciones de las tres especies más abundantes de las presentes en la solución, en las que entra el  $\text{SO}_4^{=}$  como constituyente. La concentración del complejo soluble  $\text{CaSO}_4$ , principal "consumidor" de calcio, es máxima en las rodajas 14 y 15. Este es justamente el lugar donde el producto de las concentraciones totales de calcio y sulfato alcanza su máximo. Por el contrario, el valor de  $[\text{NaSO}_4^-]$  es mayor allí donde  $[\text{SO}_4^{=}]$  es mayor, es decir, en las proximidades del recipiente fuente de este reactivo. De este modo, mientras que la mayor diferencia entre  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$  y  $[\text{Ca}^{2+}]$  se alcanza en las rodajas 14 y 15, en el caso del sulfato esta diferencia es máxima en las rodajas 24-28.

La consideración de las asociaciones iónicas tiene gran importancia desde el punto de vista del cálculo de la sobresaturación real, significativamente más baja que la que podría preverse en base a concentraciones totales. Pero además, la desigual distribución de los diferentes complejos en la columna de gel, puede alterar la distribución espacial de sobresaturaciones, hecho con implicaciones

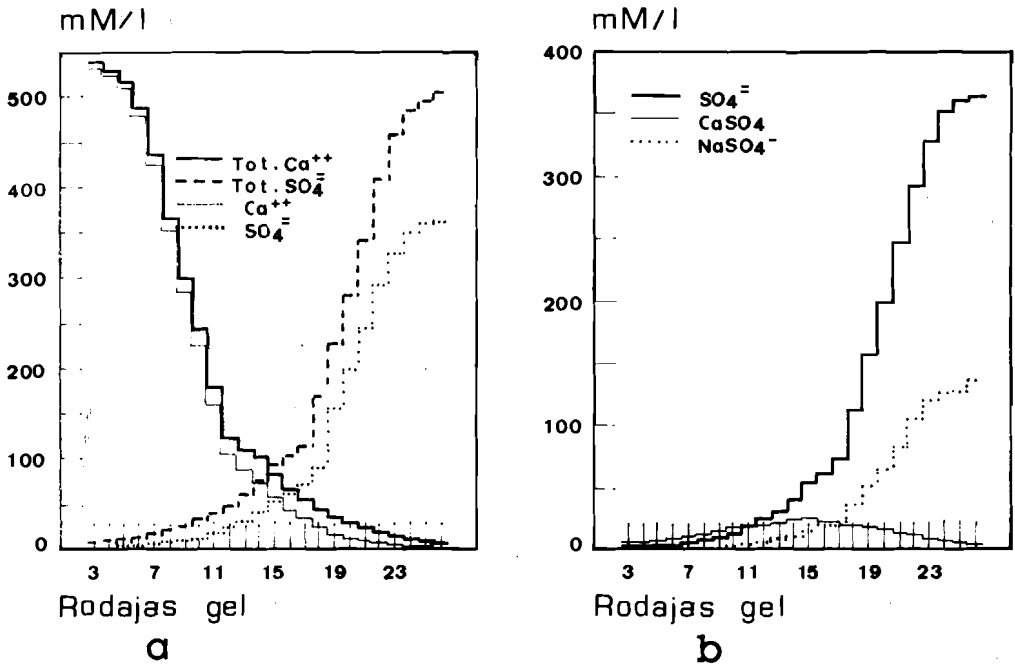


Fig. 3- Iones libres y complejos en la solución intersticial. Tiempo de difusión 64 días. a) Concentraciones a lo largo de la columna de Calcio y Sulfato Totales en comparación con las correspondientes a los respectivos iones libres. b) Concentraciones a lo largo de la columna de gel de iones libres y complejos del  $\text{SO}_4^{=}$ .

indudables en la posición del primer precipitado.

## 7. Evolución de la sobresaturación y posición del primer precipitado

La predicción de la posición del primer precipitado es una de las lagunas teóricas que presenta la técnica de crecimiento en geles. Usualmente se ha considerado que el primer precipitado debería formarse allí donde el producto de las concentraciones de los reactivos es máximo. Esta aseveración ha llevado a la conclusión de que, siendo iguales e independientes de la concentración los coeficientes de difusión de ambos reactivos, el primer precipitado debería formarse siempre en el centro de la columna de difusión, aunque las concentraciones iniciales de las soluciones madre sean diferentes. Sin embargo esta predicción está en contradicción con los hechos experimentales (García-Ruiz, 1981), lo que hace suponer que o bien las simplificaciones en que se basa no son re-

flejo de la realidad, o bien es necesaria alguna hipótesis complementaria. La testificación experimental de la sobresaturación puede servir para comprobar en qué medida es erróneo realizar dichas simplificaciones.

Mediante la expresión propuesta en el apartado 5, se ha calculado el valor de la sobresaturación, a lo largo de la columna de gel, para diferentes tiempos de difusión. En las figuras 4 y 5 se recogen los resultados obtenidos, para diferentes concentraciones iniciales de las soluciones madres.

Del examen global de las curvas se desprende que son difícilmente ajustables a curvas sencillas. Presentan inflexiones a veces correlacionables de unos tiempos de difusión a otros. Cuando la concentración de ambas soluciones madre es la misma (Fig. 4), la máxima sobresaturación se alcanza en la rodaja 15, para todos los tiempos de difusión. El ligero desplazamiento de este máximo del centro de la columna es fácilmente explicable

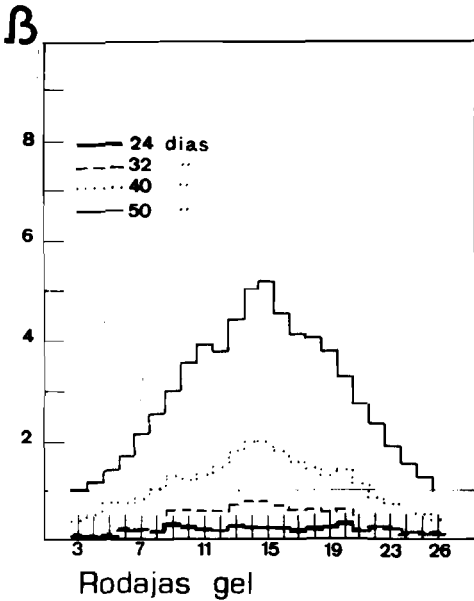
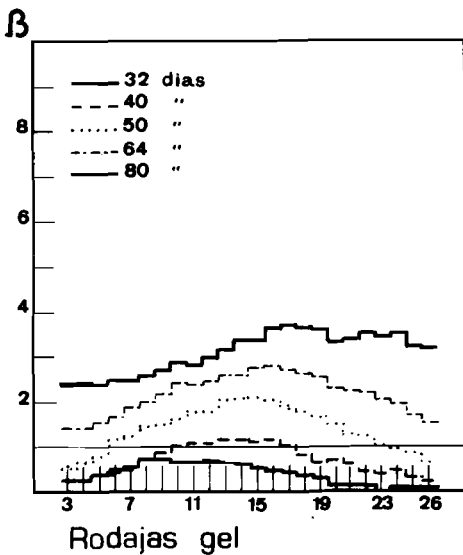


Fig. 4- Sobresaturación a lo largo de la columna de gel para diferentes tiempos de difusión. Soluciones madre  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M. La línea base para  $\beta=1$  separa las regiones saturada y sobresaturada.

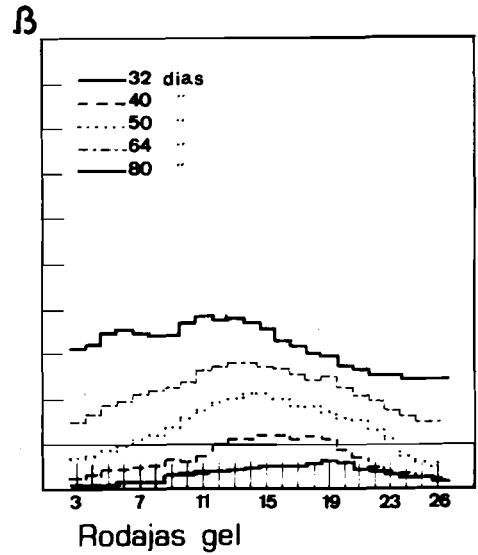
si se considera el menor coeficiente de difusión del  $\text{SO}_4^{=}$ , reactivo hacia el que se desplaza la posición de dicho máximo.

Sin embargo, cuando las concentraciones de las soluciones madre son diferentes, el máximo valor de la sobresaturación no sólo no se produce en el centro de la columna de gel, si no que su posición evoluciona con el tiempo de manera muy notable. En las figuras 5a y 5b puede observarse esta evolución. Ambas figuras parecen simétricas una respecto a la otra. El máximo correspondiente a la curva de 32 días se halla desplazado hacia el reactivo de mayor concentración, pero en el transcurso del tiempo se va desplazando progresivamente hacia el reactivo de menor concentración.

Los fenómenos descritos sólo pueden explicarse si se considera la influencia de la concentración en el coeficiente de difusión de los reactivos, procedentes de soluciones madre de concentraciones iniciales muy diferentes. La interacción entre los reactivos procedentes de ambos extremos y su mutua influencia en las respectivas difusividades,



**a**



**b**

Fig. 5- Sobresaturación a lo largo de la columna de gel para diferentes tiempos de difusión. a) Soluciones madre  $\text{CaCl}_2$  1M y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.3M. b) Soluciones madre  $\text{CaCl}_2$  0.3M y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M.



junto con la distribución de iones libres y complejos, son factores añadidos a considerar. En cualquier caso, los hechos experimentales demuestran que las simplificaciones introducidas al modelizar la transferencia de masa pueden conducir a alcjamientos importantes de la realidad.

Por otra parte, el hecho de que la región de máxima sobresaturación no se halle necesariamente en el centro de la columna de difusión, permite asegurar que, en principio, nada se opone a que la posición del primer precipitado se forme allí donde la sobresaturación sea máxima. No parece necesario realizar ninguna hipótesis complementaria. El problema radica en conocer, en un momento determinado, cual es el punto de la columna de difusión en el que la sobresaturación es máxima, abordando el problema en toda su complejidad.

## 8. Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto nº 472/84, financiado por la C.A.I.C.Y.T.

## 9. Bibliografía

- AMATHIEU, L. (1985): Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline de plates pris. These. Faculte des Sciences et Techniques ST Jerome. Universite d'Aix-Marseille III. 183 p.
- CARDEW, P.T.; DAVEY, R.J.; GARSIDE, J. (1979): Evaluation of supersaturation in crystal growth from solution. *Journal of Crystal Growth*. 46, 534-538.
- GARCIA-RUIZ, J.M. (1981): Teoría del crecimiento de cristales en geles. Precipitación polimórfica y agregados cristalinos de morfología inducida. Tesis. Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de CC. Geológicas. Universidad Complutense. Madrid. 226 p.
- HENISCH, H.K. (1986): Liesegang ring formation in gels. *Journal of Crystal Growth*. 76, 279-289.
- HENISCH, H.K.; GARCIA-RUIZ, J.M. (1986 a): Crystal growth in gels and Liesegang ring formation. I Diffusion relationships. *Journal of Crystal Growth*. 75, 195-202.
- HENISCH, H.K.; GARCIA-RUIZ, J.M. (1986 b): Crystal growth in gels and Liesegang ring formation. II Crystallization criteria and successive precipitation. *Journal of Crystal Growth*. 75, 203-211.
- LUNDAGER MADSEN, H.E. (1985): Aspects physicochimique de la lithiase urinaire. *Nephrologie*. 5, 151-154.
- MARTELL, A.M.; SMITH, R.M. (1974): Critical stability constants. Plenum Press. New York. 520 p.
- VAN LEUWEN, C. (1979): On the driving force of crystallization: the growth affinity. *Journal of Crystal Growth*. 46, 91-95.
- VAN LEUWEN, C.; BLOMEN, L.J.M.J. (1979): On the presentation of growth curves for growth from solution. *Journal of Crystal Growth*. 46, 96-104.
- VAN ROSMALEN, G.M.; DAUDAY, P.J.; MARCHEE, W.G.J. (1982): Quantitative description of the inhibitor concentration on the growth rate of calcium sulfate dihydrate crystals in suspension. In: Jancic et al. (eds.) *Industrial Crystallization* 81. North-Holland Publishing Company. 174-184.

(Aceptado, 22 Octubre 1987)