

La Serie Universitaria de la Fundación Juan March presenta resúmenes, realizados por el propio autor, de algunos estudios e investigaciones llevados a cabo por los becarios de la Fundación y aprobados por los Asesores Secretarios de los distintos Departamentos.

El texto íntegro de las Memorias correspondientes se encuentra en la Biblioteca de la Fundación (Castelló, 77. Madrid-6).

La lista completa de los trabajos aprobados se presenta, en forma de fichas, en los Cuadernos Bibliográficos que publica la Fundación Juan March.

Los trabajos publicados en Serie Universitaria abarcan las siguientes especialidades: Arquitectura y Urbanismo; Artes Plásticas; Biología; Ciencias Agrarias; Ciencias Sociales; Comunicación Social; Derecho; Economía; Filosofía; Física; Geología; Historia; Ingeniería; Literatura y Filología; Matemáticas; Medicina, Farmacia y Veterinaria; Música; Química; Teología. A ellas corresponden los colores de la cubierta.

Edición no venal de 300 ejemplares que se reparte gratuitamente a investigadores, Bibliotecas y Centros especializados de toda España.

Fundación Juan March



FJM-Uni 208-Vei  
Crecimiento del  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  a partir  
Veintemillas Verdaguer, Sabino.  
1031519



Biblioteca FJM

Fundación Juan March (Madrid)

SERIE UNIVERSITARIA



Fundación Juan March

Sabino Veintemillas Verdaguer

Crecimiento del  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   
a partir de soluciones  
hirvientes

FJM  
Uni-  
208  
Vei  
208

208 Crecimiento del  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  a partir de soluciones hirvientes/Sabino Veintemillas Verdaguer



Fundación Juan March  

---

Serie Universitaria  

---

208



Sabino Veintemillas Verdaguer

Crecimiento del  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   
a partir de soluciones  
hirvientes



Fundación Juan March  
Castelló, 77. Teléf. 435 42 40  
Madrid-6

Fundación Juan March (Madrid)

*Este trabajo fue realizado con una Beca Especial de la  
Convocatoria de España, 1981, Individual  
Departamento de GEOLOGIA  
Centro de trabajo: Instituto de Geología C.S.I.C. Madrid*

Los textos publicados en esta Serie Universitaria son elaborados por los propios autores e impresos por reproducción fotostática.

Depósito Legal: M-25701-1983

I.S.B.N.: 84-7075-283-9

Impresión: Ediciones Peninsular, Tomelloso, 37. Madrid-26

## I N D I C E

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION . . . . .	5
2. ANTECEDENTES . . . . .	7
3. DISOLUCIONES SATURADAS HIRVIENTES DE ELECTROLITOS	10
4. TECNICA EXPERIMENTAL . . . . .	16
5. CRECIMIENTO DEL KDP . . . . .	22
6. CONCLUSIONES . . . . .	26
REFERENCIAS . . . . .	27
TABLAS Y FIGURAS . . . . .	33



## 1.- Introducción

1:1 En una época, los especímenes naturales fueron la única fuente de cristales grandes y bien formados; muchos de ellos eran gemas o piezas de museo no utilizables con fines técnicos o científicos. La primera etapa en la utilización tecnológica de estos materiales fue el desarrollo de métodos para la producción artificial de los mismos. Finalmente la fabricación de cristales llegó a ser una actividad comercial importante cuando se inventó el transistor y sus derivados.

Se han obtenido cristales artificiales a partir de la fase vapor, del fundido, de soluciones sobresaturadas y por procesos hidrotermales a altas presiones y temperaturas. La desventaja fundamental de todos estos procesos frente a los naturales, formalmente análogos, es el tiempo; los cristales naturales han podido crecer a lo largo de miles de años en unas condiciones próximas al equilibrio termodinámico y sumamente estables, mientras que la industria al trabajar en tiempos finitos necesita emplear sobresaturaciones mucho mayores, lo que facilita mucho las irregularidades en el proceso de cristalización; todo ello puede paliarse únicamente empleando unos cuidadosos sistemas de control del proceso.

### 1:2.- Ferroeléctricos - $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (KDP)

Desde que en 1921 Valasek publicó sus primeros estudios sobre ferroelectricidad en la sal de Rochelle, los cristales ferroeléctricos han sido intensamente estudiados tanto por sus propiedades físicas como por las importantes aplicaciones tecnológicas que estas implican .

Dentro de los ferroeléctricos los compuestos del tipo  $\text{M}^+\text{H}_{2-x}\text{D}_x\text{N}^{+5}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ;  $\text{N}=\text{As}, \text{P}, \text{x}$ , variable), forman un

subgrupo muy importante y dentro de el, el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) es el mas característico y el mas estudiado.

Desde el punto de vista fundamental, su estudio se centra básicamente en la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica que presenta (1-6). Asimismo el estudio de sus defectos es importante sobre todo de cara a su utilización tecnológica (7).

Desde un punto de vista aplicado, la importancia del KDP y de sus homólogos estriba en sus propiedades piezoeléctricas (8), electroópticas (9) y ópticas (10). Es utilizado en todos los dispositivos obturadores moduladores y deflectores de la luz de alto rendimiento y velocidad, dobladores de frecuencia laser, convertidores de imágenes infrarrojas en visibles, fabricación de polarizadores y compensadores, etc.

En este trabajo se presenta el crecimiento de monocristales del KDP a partir de sus soluciones saturadas hirvientes.

## 2.- Antecedentes

### 2:1.- Crecimiento de monocristales de KDP

El hecho de que el KDP se descomponga antes de llegar a su punto de fusión ( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ) y su buena solubilidad en agua hacen que esta substancia sea una de las mas sencillas de obtener por los procedimientos habituales del crecimiento cristalino a partir de soluciones a baja temperatura (11-14).

Todos los procedimientos de síntesis de cristales se basan en la existencia de una zona metaestable en la que factores cinéticos impiden la precipitación masiva de la fase sólida más favorable termodinámicamente hablando. Ello permite la existencia de soluciones sobresaturadas durante un periodo de tiempo suficiente como para que un cristal situado en la solución pueda crecer.

Las técnicas de crecimiento en solución a bajas temperaturas se clasifican, en función de la forma de obtención de la sobresaturación, en los siguientes grupos:

- Evaporación lenta de solvente a temperatura constante.
- Descenso de temperatura, o aumento en algunos casos.
- Métodos de transporte.
- Adición lenta de reactivo.

Aunque todos ellos en mayor o menor medida han sido utilizados para la síntesis del KDP en el laboratorio, solo el método de transporte y el de descenso lento de temperatura tienen utilidad en la síntesis de cristales de razonable tamaño (6 x 6 x 20 cm) a escala industrial.

En el método de transporte el cristal crece a temperatura y sobresaturación constante. Ello se consigue introduciendo en

el cristalizador una solución sobresaturada y extrayendo del mismo una corriente de la solución parcialmente empobrecida en soluto, (a causa de la cristalización), simultáneamente. En el diseño original de Walker y Kohman (15), se dispone de tres tanques: Uno para obtener la solución saturada, otro para reca lentar la solución saturada y eliminar así posibles gérmenes que hayan podido pasar del tanque de saturación y finalmente el de cristalización propiamente dicho. Este diseño ha sido modificado recientemente para hacer mas simple su aplicación a es cala semiindustrial (16) (17).

En el método de descenso lento de temperatura se alcanza una sobresaturación conocida mediante un enfriamiento controlado de la solución. El método fue descrito originalmente por Holden (18) (19) y consta de un único tanque donde se aplica el programa de descenso de temperatura. La innovación mas característica introducida es el montaje de los gérmenes sobre un arbol rotativo; ello permite agitar solo la zona de la solución próxima a los cristales en crecimiento y paliar así la aparición de núcleos parásitos que se ocasionarían mas fácilmente si agitáramos la solución en conjunto. Recientemente se ha propuesto una modificación de este método para la síntesis industrial del  $KD_2PO_4$  (20-22).

Los métodos restantes: Evaporación lenta de solvente (11) (12) y adición lenta de reactivo (23), han sido mas escasamente usados y siempre en pequeña escala.

Todos los métodos mencionados requieren un cuidadoso control de la temperatura ( $\pm 0,01^\circ C$  aprox.), una perfecta agitación y un adecuado soporte de los gérmenes. Todos estos requerimientos son difíciles de conseguir incluso a escala de laboratorio. Por otro lado en muchos estudios físicos no se requieren grandes cristales, basta con que sean de gran pureza y buena calidad óptica. Ambas condiciones pueden conseguirse mediante la

técnica de crecimiento en gel (24); en la misma la solución se gelifica por adición de una substancia que forma un gel en determinadas condiciones (usualmente se emplea un silicato soluble que forma gel de sílice a un cierto pH), se sobresatura di fundiendo en el gel una substancia que disminuya la solubilidad del soluto (normalmente alcohol etílico). Esta técnica, comparativamente sencilla, permite obtener cristales de KDP de buena calidad (25-27).

## 2:2.- Crecimiento cristalino a partir de soluciones hirvientes

Es un hecho establecido que los cristales crecen más rápidamente en soluciones a temperaturas moderadamente altas poseyendo además una mejor calidad óptica que sus homólogos crecidos a temperaturas próximas a la ambiente (12) (28). Incluso algunas substancias es imposible crecerlas satisfactoriamente a partir de soluciones a bajas temperaturas (29). No obstante en todos los métodos mencionados siempre se trabaja a temperaturas por debajo de los 60°C aprox. Ello es debido a que al aumentar la temperatura aparecen dos problemas básicos muy importantes: Rotura de los cristales por los choques térmicos y control de la sobresaturación evitando las evaporaciones de solvente. En particular, hasta nuestro conocimiento solo K. Nassau (30) ha definido una técnica de crecimiento cristalino a partir de soluciones hirvientes y solo la ha aplicado a algunos iodatos poco solubles en estas condiciones. El aparato utilizado es sencillo, consta de un matríz Erlemmeyer calentado por una placa calefactora, un sistema para la extracción continua de agua y un refrigerante de reflujo que elimina la evaporación. La propia ebullición controla la temperatura y la agitación mientras que el reflujo impide la nucleación en la superficie de la solución. Puede efectuarse comodamente la introducción de gérmenes a través del refrigerante, y la velocidad de crecimiento se controla en función del agua extraída.

### 3.- Disoluciones saturadas hirvientes de electrolitos

#### 3:1.- Estructura del agua

Las propiedades únicas del agua; en particular su alto punto de ebullición y su alta entalpía de vaporización, para ser una sustancia de peso molecular relativamente bajo, se explican en función de un enlace de hidrógeno extenso caracterizado por un número de coordinación 4 tetraédrico (31). Se han propuesto numerosos modelos estructurales para el agua, no obstante se distinguen dos tendencias principales: La teoría de mezcla propuesta por Bernal y Fowler (31) por la cual el agua se considera formada por polímeros de moléculas de agua con estructura de hielo en equilibrio y la teoría continua sostenida por Pople y colaboradores (32) que atribuye al agua líquida una estructura molecular gigante en la que cada molécula está ligada a sus vecinas por una unión mas o menos deformada.

Estudios de difracción de rayos x y el cálculo de las curvas de distribución radial para el agua en función de la temperatura (33) muestran que a 90°C solo persiste el primer máximo en la curva de distribución lo que representa una distribución del orden a media distancia ( $> 5\text{Å}$ ). Una multitud de estudios espectroscópicos y difractométricos posteriores confirmaron este resultado, vease por ejemplo (34) (35). Ello representa una disminución del número de enlaces de hidrógeno por molécula del 50% al pasar de 0°C a 100°C acompañado por un mayor empaquetamiento de la estructura. Aceptando la teoría de mezcla diremos que los polímeros de moléculas de agua disminuyen de tamaño al aumentar la temperatura. El orden a corta distancia en el agua solo desaparece a 200°C donde empieza a predominar una estructura empaquetada (36). Una de las consecuencias del desordenamiento de la estructura del agua a altas temperaturas es la disminución de la constante dieléctrica que pasa de 88 a 0°C a 55 a 100 y 20 a 300°C (37).

## 3:2.-Solvatación

Siguiendo a Gurney (38) definiríamos la solvatación como el cambio de energía libre que media entre el estado "iones en el vacío infinitamente separados" e "iones en disolución infinitamente separados". Esta sería la energía libre de solvatación.

Desde un punto de vista estructural las disoluciones se clasifican en intersticiales y sustitucionales. En las primeras las moléculas del soluto se encuentran situadas en los intersticios de la red del disolvente, en cambio en las sustitucionales la molécula de soluto están en posiciones propias del disolvente. Estas últimas estructuras son propias de los sistemas en los que las interacciones soluto disolvente son fuentes, caso de las disoluciones acuosas de electrolitos que estamos considerando p.ej.:  $V_{K^+} - H_2O \rightleftharpoons 4 V_{H_2O} - H_2O$  (38). El resultado final es que el soluto reorienta las moléculas de solvente vecinas creando una subestructura propia. Bockris (39) ha dividido esta estructura en dos partes: 1ª esfera de solvatación y 2ª esfera de solvatación; la primera consiste en un número fijo de moléculas de agua enlazadas de forma estable y que constituyen la entidad cinética  $M(H_2O)_n^{+m}$  (donde n es el número de hidratación del ión M), la segunda esfera de solvatación la forman las moléculas de agua que situadas más distantes del ión presentan una situación de compromiso entre la estructura del agua y la perturbación causada por el ión. Samoilov (40) (41) centró la atención en la movilidad de las moléculas de agua situadas en la proximidad del ión. Si las moléculas de agua próximas a un ión se intercambian con sus vecinas más lentamente que en el agua pura se dice que hay hidratación positiva y en caso contrario negativa. Las primeras se denominan creadoras de estructuras, en ellas el efecto electrostático orientador predomina sobre el desorden creado en la estructura por la inclusión de un cuerpo extraño. Las segundas se denominan rompedoras de estructura y en ellas predomina el segundo factor citado ante-

riormente. Bernal y Fowler (31) correlacionaron los efectos anteriores con la relación carga/radio que da una idea del poder polarizante del ión.

No se ha observado una tendencia generalizada en cuanto a la variación del número de solvatación con la temperatura, en general (42) los cationes distintos del hidrógeno tienen el mismo o mayor número de solvatación a bajas que a altas temperaturas, ya que el descenso en la agitación térmica permitiría una mayor atracción entre iones y moléculas de disolvente. Esto último es especialmente cierto para los iones rompedores de estructura, en los que la energía potencial media ión-dipolo es del orden de  $KT$  (43) (44). No obstante a temperaturas del orden de los  $300^{\circ}\text{C}$  se ha observado un aumento en la hidratación coincidiendo con la ruptura efectiva de la estructura del agua líquida (45-47), quizás debido a que entonces las moléculas de agua tienen una libertad para orientarse en torno al ión ( $V_{\text{ion-dipolo}} \gg V_{\text{E.H.}}$ ). No obstante a temperaturas superiores tiene lugar la deshidratación térmica de los iones (16).

En la medida en que la concentración aumenta la hidratación disminuye al establecerse una competencia efectiva entre los iones por la "posesión" de las moléculas de agua. Al mismo tiempo la constante dieléctrica del medio disminuye ya que cada vez se inmovilizan más moléculas de agua en las esferas de hidratación de los iones, ello causa que estas moléculas no puedan ya orientarse bajo un campo eléctrico y por tanto contribuyan menos a la polarización total.

## 3:3.- Soluciones concentradas

A cualquier concentración práctica tendremos además de las interacciones ión-disolvente ya descritas, interacciones interiónicas mucho más fuertes de corto y largo alcance (culombianas). Usualmente en los tratamientos que se hacen de las soluciones poco concentradas se omiten las interacciones ión-disolvente y se calculan las interiónicas mediante modelos electrostáticos puros (teoría de Debye Huckel (48)) o introduciendo potenciales interiónicos de corto alcance (49) (50); una teoría que simplemente modifica la de Debye-Huckel para tener en cuenta las moléculas de disolvente congeladas en las esferas de hidratación de los iones ha tenido un éxito notable (51).

En la medida en que aumentamos la concentración disminuimos la distancia media entre los iones y también las moléculas de agua libre (no incluida en esferas de hidratación); en estas circunstancias es la fuerza relativa de las interacciones de corto alcance la que domina el comportamiento de la solución (52). Normalmente todo ello se resuelve en una estructura consistente en un fundido de iones hidratados (46) (53); Valyashko (46) da como límite inferior para su formación  $150 \pm 25$  mol sal/1000 mol H<sub>2</sub>O asimismo Pitzer (52) sugiere que una estructura reticular basada en la alternancia de cationes y aniones con moléculas de agua en medio se conserva hasta en solución diluida (52). Por todo ello una teoría reticular sería idónea para describir estas soluciones, no obstante el escaso desarrollo de las mismas (54) limita su aplicación y en la práctica se utiliza un tratamiento paralelo al usado para los no electrolitos (52). Al mismo tiempo siempre es de esperar en estas condiciones de concentración la presencia de pares iónicos sobre todo cuando los iones tienen carga elevada (48).

Ya hemos visto que la deshidratación térmica de los iones solo es efectiva a temperaturas elevadas para disoluciones dilui

das, y que en soluciones concentradas la competencia entre los distintos iones por el agua es preponderante. En las soluciones concentradas y calientes sobre todo cerca del límite de hidratación completa de los iones, (concentración en la que formalmente no queda agua libre), ambos efectos contribuirán a una deshidratación selectiva de los iones. El efecto de la temperatura sobre las interacciones ión-ión es mucho más dramático, el descenso de la constante dieléctrica del agua fortalece mucho las interacciones ión-ión, compensando sobradamente el aumento de la agitación térmica; de este modo en condiciones hidrotermales los diversos autores (46) (55) (56) consideran a las soluciones compuestas de agregados de iones e iones libres solvatados resultando una marcada disminución de la fuerza iónica, e incluso se puede aplicar la teoría de Debye Hückel en estas condiciones si se considera la fuerza iónica real presente en la solución (55).

No obstante en nuestras condiciones de ebullición no es de esperar una situación tan extrema, ya que la constante dieléctrica del agua a 100°C es de 55 suficiente como para permitir la disociación iónica (40 es el límite inferior para esta (38)). Mas bien parece que en las soluciones concentradas hirvientes se dará una estructura tipo fundido hidratado o una asociación iónica dependiendo de la sal en cuestión.

### 3:4.- Soluciones saturadas e hirvientes de $\text{KH}_2\text{PO}_4$

No existen estudios químico-físicos de las soluciones de KDP concentradas y calientes. No obstante existen una serie de hechos derivados de la alta concentración alcanzada (5M) que es preciso reconocer:

- 5M equivale a 132 moles KDP/1000 moles de agua; esta concentración queda dentro del margen impuesto por Valyshko (46) para la existencia del fundido hidratado.

- Se supera el límite de completa hidratación de la sal  $X=0,11$  mientras que si consideramos  $n_h=6$  para catión y anión  $X_{LCH}=0,07$ .
- Considerando una distribución uniforme de los iones, la distancia media es en Angstroms es  $9.4 C^{-1/3}$  ( $C$  mol/l) (48). En nuestro caso 5,5Å así consideramos  $r_{H_2O}=1,38$ Å quedan 2 moléculas de agua entre catión y anión solamente.

Por otro lado es un hecho conocido que tanto el ión potasio como el ión dihidrogenofosfato son rompedores de estructura (57) y como ya ha sido mencionado ello lleva implícito una débil fuerza de interacción de corto alcance con el agua. Además en la literatura existe una considerable evidencia sobre la asociación de iones fosfato en solución por puente de hidrógeno (58-62) e incluso se ha podido determinar la estructura del dímero  $KH_5(PO_4)_2$  (63).

Resumiendo, tenemos una sal en que las interacciones ión solvente son especialmente bajas mientras que la interiónica es peculiarmente alta, además, en nuestras condiciones de concentración y temperatura podemos suponer una desolvatación al menos parcial de los iones. Todo ello creemos que apunta hacia la presencia de una asociación iónica importante entre los iones dihidrogenofosfato y quizás también a la formación de pares iónicos de contacto de los mismos con iones potasio. Consideramos que la alternativa consistente en un fundido hidratado es inviable debido a la escasa afinidad de corto alcance de los iones por el agua.

#### 4.- Técnica experimental

##### 4:1.- Montaje experimental y técnicas de crecimiento utilizadas

El dispositivo experimental (fig. 1) es simple, consiste en un reactor calentado por una manta calefactora. El vapor de agua desprendido de la solución hirviente se condensa en un refrigerante y vuelve al reactor; parte de esta agua condensada se acumula en un pequeño depósito provisto de una llave, desde donde puede extraerse cómodamente la cantidad de agua necesaria para provocar la sobresaturación de la solución madre. Disponemos además de varias bocas esmeriladas para la introducción del germen, sondas de temperatura, pH, etc... Actualmente disponemos de montajes para 0,25; 1 y 2 l dependiendo su utilización del tamaño del cristal que queramos obtener. En los experimentos se usaron productos Merck pro análisis y agua bidestilada.

Para producir la sobresaturación de la solución, se han empleado dos técnicas: Eliminación lenta de solvente y transporte de soluto. En la primera simplemente se va extrayendo agua de reflujos lentamente (para 1 l de solución  $\sim 0,05$  cc/min). La técnica de transporte aprovecha los inevitables gradientes de temperatura que hay en el reactor; en concreto el fondo del reactor, en contacto con el elemento calefactor, está más caliente que la masa de la solución. Si añadimos exceso de soluto, este se acumula en el fondo donde se irá disolviendo lentamente, ello permitirá que un germen colocado cerca de la superficie pueda crecer a expensas de este último. Este método de crecimiento es similar al empleado para el crecimiento hidrotérmico, pero las velocidades de crecimiento que obtenemos son menores que en el caso de la extracción de agua.

#### 4:2.- Preparación de las soluciones madre

No se puede preparar la solución saturada pesando la sal y disolviendo en la cantidad requerida de agua por dos razones: No se conoce con la suficiente precisión la composición de saturación, y es muy difícil de filtrar la solución concentrada y caliente obtenida (todas las soluciones utilizadas en crecimiento cristalino deben filtrarse cuidadosamente, para evitar la presencia de partículas extrañas que podrían actuar como centros de nucleación parásita); en nuestro caso la sal precipitaba en el filtro en cuanto se producía una mínima evaporación de solvente. Se ha impuesto pues disponer de dos recipientes: Uno de disolución donde se disuelve la cantidad requerida de soluto en un exceso de agua, y el de crecimiento propiamente dicho. Una vez disuelto el KDP se bombea la solución a través de un filtro de vidrio sinterizado (poro nº 3), precalentado con agua hirviendo, hacia el reactor de crecimiento. Una vez reestablecida la ebullición se elimina el exceso de agua paulatinamente e introduciendo gérmenes de prueba, se considera saturada la solución cuando un germen sumergido en la misma permanece inalterado 24 hr.

#### 4:3.- Soporte del germen

El soporte del germen ha planteado serias dificultades, ya que no se ha podido utilizar el procedimiento usual, que consiste en pegar un cristalito en la punta de un capilar de vidrio, debido a la naturaleza corrosiva de la solución. Hemos tenido que diseñar un soporte totalmente de vidrio exprofeso, consistente en una placa circular perforada a la que puede enroscarse una barra de vidrio (fig. 2). El germen colocado en el interior ha sido parcialmente disuelto para que encaje en el agujero, situando el eje C del cristal perpendicular a la placa. De este modo el cristal además crece sin deformaciones estructurales impor-

tantes, ya que se elimina la tensión ocasionada al tener que ser englobada una parte del capilar de vidrio durante el crecimiento del cristal. Otra posibilidad mas sencilla es atar el gérmen con un hilo de naylon de 0,3 mm de diámetro, pese a que el englobamiento del hilo es desfavorable, el sistema ha sido utilizado para introducir los gérmenes de prueba mencionados anteriormente y también en los estudios cinéticos efectuados, en los que no se requería una gran perfección en los cristales obtenidos.

#### 4:4.- Extracción del cristal

Es muy importante tener en cuenta que la solución de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  saturada hirviendo alcanza una temperatura de  $103^\circ\text{C}$ ; ello implica aproximadamente unos  $80^\circ\text{C}$  de gradiente de temperatura con respecto a la ambiente y como ya hemos mencionado los gradientes térmicos causan daños en los cristales. Hasta la fecha el pequeño tamaño de los gérmenes empleados, y por consiguiente su rápido y homogéneo calentamiento, mitigaba las deformaciones que la expansión del cristal pudiera producir y nos permitía introducir los gérmenes sin un previo calentamiento.

En cambio la extracción del cristal una vez había alcanzado cierto tamaño producía indefectiblemente la rotura del mismo. El procedimiento usado inicialmente para la extracción de los cristales se puede desglosar en los siguientes pasos:

- Apagar la calefacción y esperar a que el burbujeo cese completamente.
- Desconectar el sistema de reflujo e introducir aceite de silicona a la temperatura de ebullición de la solución.
- Pasados unos instantes, se tira hacia arriba del soporte (o se

abre la llave inferior que permite extraer la solución, en caso de disponer de ella), hasta que el cristal queda totalmente introducido en la capa de silicona.

- Se aísla térmicamente el sistema lo mejor posible y se deja que alcance lentamente la temperatura ambiente. La velocidad de enfriamiento inicial es de aproximadamente  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para un litro de disolución y se completa el enfriamiento en un día.

Naturalmente todo ello implica que la solución no puede emplearse más que una vez, ya que al enfriarse la disolución todo el exceso de KDP, ha formado una costra fuertemente adherida a las paredes del matrás difícil de recuperar. Además el producto recuperado debe sufrir un proceso de recristalización para evitar la presencia de aceite de silicona. Por todo ello sería altamente deseable enfriar lentamente el cristal manteniendo la solución hirviendo y prescindir a ser posible del aceite de silicona. Recientemente hemos añadido al montaje una cámara de enfriamiento en la que se introduce el cristal por medio de una llave de lengüeta de teflón. Dicha cámara consiste simplemente en un tubo de vidrio provisto de un sistema de calefacción y control de temperatura; una vez introducido el cristal puede aplicarse un programa de enfriamiento sin parar la ebullición.

#### 4:5.- Problemas relacionados con la ebullición, corrosión y nucleación parásitas

Es perfectamente conocido que todo líquido hierve en condiciones normales por encima de su punto de ebullición, con un grado de sobrecalentamiento relacionado con la mayor o menor barrera energética asociada con la nucleación de burbujas de vapor. En el caso del agua y de las disoluciones acuosas, el mecanismo de nucleación es heterogéneo y básicamente dependiente de

la naturaleza y estructura de la superficie del elemento calefactor; ver por ejemplo (64). Básicamente las burbujas se forman solo en pequeñas fracturas superficiales del orden de  $10^{-6}$  m, éstas conservan siempre una pequeña cantidad de gas en su interior sobre el que nuclea el vapor. El vidrio pyrex del que están hechos los aparatos que utilizamos es un material muy desfavorable para la nucleación de burbujas, pues el proceso de recocido que ha sufrido durante su fabricación, ha eliminado gran parte de las pequeñas fracturas superficiales imprescindibles. El resultado es un sobrecalentamiento de varios grados, ebulliciones violentas a intervalos y oscilaciones de temperatura de uno a dos grados. Además debido al fenómeno de inactivación de la superficie con el tiempo, podemos encontrarnos con que un reactor puede subir su temperatura hasta un grado si debido a la inactivación superficial ha disminuido sensiblemente la producción de burbujas. Puede favorecerse la nucleación de burbujas añadiendo perlas de vidrio (30). Las oscilaciones de temperatura que tienen lugar con una ebullición continua son del orden de la décima de grado, ello representa un control de temperatura dentro del 0,01% suficiente como para dar las condiciones de estabilidad necesarias en toda síntesis de monocristales, y similar a la que se obtiene con las sistemas de control usados en los experimentos a temperaturas más próximas a la ambiente (15-23). La ebullición continua provee también de una buena agitación (30) y no ha sido preciso usar medios de agitación adicionales.

En general la corrosión de las paredes del recipiente solo es un problema en los experimentos largos. Al cabo de varias semanas de hervir una solución saturada de KDP, esta aparece ligeramente opalina. Este efecto aumenta rápidamente con la concentración de la sal y da lugar en condiciones extremas a una solución turbia, de la que se separa por filtración un precipitado blanco gelatinoso, que muy probablemente es sílice procedente de las paredes del vidrio.

La alta sobresaturación local cerca de la superficie provocada por la evaporación tan intensa que allí tiene lugar, ocasiona fácilmente cristales parásitos que crecen en la parte superior del soporte del germen. Ello constituye un serio problema ya que el cristal parásito ocasionado crece mas rápidamente que el germen, caba englobando con facilidad toda la placa estropeando el cristal en crecimiento. Creemos que este fenómeno es debido a la mala agitación en la parte superior de la placa combinada con la alta sobresaturación local ya mencionada. No obstante en un gran número de casos el cristal se ha desarrollado satisfactoriamente antes que tenga lugar nucleación parásita alguna.

## 5.- Crecimiento del KDP

### 5:1.- Cinética y morfología

Se llevaron a cabo una serie de experimentos cinéticos en un reactor de dos litros. Obteníamos la sobresaturación eliminando cantidades conocidas de agua, y suponíamos que se mantenía constante a lo largo del proceso (en todos los casos la cantidad de soluto cristalizado era despreciable frente al total); se expresa como la relación  $C/C_0$  donde  $C$  y  $C_0$  son las concentraciones actual, después de la extracción del agua, y de saturación respectivamente ambas expresadas en Kg KDP/Kg  $H_2O$ . Se seguía la velocidad de crecimiento de un pequeño germen por medida directa del mismo, antes y después de dejarlo crecer durante una hora. Hemos podido observar que la nucleación tridimensional aparece después de un periodo de inducción de 5 min. cuando alcanzamos un nivel máximo de sobresaturación de  $\gamma = 1,09$ .

Los resultados (tabla 1, figura 3) muestran una cinética de crecimiento en la dirección del eje Z casi lineal. Las velocidades de crecimiento obtenidas a lo largo de dicho eje, son quince veces mayores que las correspondientes a  $40^\circ C$  a la misma sobresaturación, la diferencia es mucho mayor en las otras direcciones perpendiculares x e y.

La relación entre las velocidades a lo largo de z y de x o y es normalmente dos; ello implica un hábito equidimensional normalmente observado en los cristales de KDP obtenidos de soluciones hirvientes. A bajas sobresaturaciones, el hábito es más alargado similar al obtenido en el crecimiento a bajas temperaturas (65-67), no obstante se observa crecimiento de las caras prismáticas a sobresaturaciones muy pequeñas (menores que  $\gamma = 1,01$ ), en contra de los resultados obtenidos a baja temperatura donde las caras prismáticas no crecen hasta sobresaturaciones mucho mayores ( $\gamma = 1,10$  aproximadamente a  $30^\circ C$  (65)).

### 5:2.- Defectos

Generalmente los cristales de KDP obtenidos a sobresaturaciones del orden de  $\gamma = 1,01$  no presentan inclusiones ni defectos estructurales macroscópicos. En la medida en que aumentamos la sobresaturación, van apareciendo estructuras en bloques, nubes de inclusiones aisladas, inclusiones en forma de reloj de arena en caras prismáticas opuestas, acompañadas generalmente por estructuras en bloques en dichas caras, e inclusiones y estructuras en bloque en las cuatro caras prismáticas quedando transparente únicamente la punta, finalmente a elevadas sobresaturaciones se presenta además una estructura en tolva en las caras piramidales. Es importante señalar que los defectos descritos se presentan fundamentalmente en las caras que están sometidas a algún tipo de tensión mecánica. Por ejemplo, siempre se desarrollan las estructuras en bloques y las inclusiones en las caras prismáticas atravesadas por el hilo soporte, y cuando se usa un soporte en placa, siempre aparecen estructuras en bloque en la parte del cristal que está en contacto con la placa soporte.

Se han observado repetidamente macroescalones en las superficies del cristal, posiblemente debidos a enfriamientos de la solución durante la extracción. La acumulación de macroescalones es muy importante en la punta de los cristales obtenidos; podemos explicar esto como debido a la gota de solución saturada que indefectiblemente queda adherida en la punta inferior del cristal cuando se le deja enfriar sumergido en el aceite de silicona..

### 5:3.- Mecanismos de crecimiento

La elucidación del mecanismos de crecimiento cristalino operativo para un cristal en unas condiciones determinadas, no

es una tarea sencilla, requiere cuidadosas medidas cinéticas en el límite de bajas sobresaturaciones y una cuidadosa observación microscópica de las caras de los cristales obtenidos. Pese a no disponer por el momento de estos datos, si podemos hacer algunas consideraciones al respecto.

Del estudio realizado anteriormente sobre la naturaleza de las soluciones saturadas hirvientes de KDP se desprende que en ellas pueden existir especies de fosfato polimérico por puente de hidrógeno formando pares iónicos de contacto con iones potasio y que en cualquier caso los iones están solo parcialmente solvatados. Como Bennema (68) señala en su teoría para el crecimiento cristalino en soluciones, la principal barrera que se opone al crecimiento es la desolvatación de las moléculas de soluto que se integran en el cristal, todo ello independientemente de si el mecanismo de crecimiento está controlado por las dislocaciones helicoidales (mecanismo Burton, Cabrera, Frank) o por nucleación bidimensional. De acuerdo con lo anterior el estado parcialmente desolvatado de las unidades de crecimiento por si solo ya nos permite explicar cualitativamente las velocidades de crecimiento encontradas. Otros factores que coadyuvan son el probable gran tamaño de las unidades poliméricas de crecimiento y la alta agitación térmica de la red cristalina a nuestras temperaturas de trabajo (29) al favorecer esta última la integración de unidades de crecimiento grandes.

El estudio del comportamiento del factor entrópico superficial  $\alpha$  (69) en estas condiciones puede ser especialmente interesante. Como Bourne y Davey (70) han señalado, el aumento de las interacciones soluto solvente, favorece el descenso de  $\alpha$  y por tanto la presencia de interfases rugosas, por el contrario las soluciones ideales (nula interacción) o con desviación positiva de la idealidad (mayor interacción ión-ión (52)) deberán mostrar factores  $\alpha$  grandes y superficies planas con un mecanismo de crecimiento controlado por las dislocaciones. De acuerdo con lo anterior, la escasa interacción ión-agua en nuestras condiciones

puede explicar a pesar de la alta temperatura el hecho de que los cristales de KDP crezcan a través de caras planas; a este hecho también contribuye en gran medida el recocido superficial que tiene lugar a las temperaturas de trabajo como ha sido mencionado por varios autores (28) (29) (71), todos ellos manifiestan que los cristales crecidos a altas temperaturas presentan menos defectos que los crecidos a baja temperatura, son mas homogéneos y suelen presentar combinaciones de formas sencillas.

En cuanto a la isometría de los cristales obtenidos, hay que hacer notar que según Hartman (72) la relación de energías superficiales de las caras de un cristal no excede de 1.5. Las diferencias de velocidades de crecimiento de las distintas caras de un cristal obtenidas a baja temperaturas, y las morfologías consecuentes son resultado del distinto comportamiento de las mismas frente a la deshidratación de los iones (28). La deshidratación parcial de las unidades de crecimiento y probablemente de las caras del cristal, mitiga estas diferencias y permite el desarrollo de una morfología más de acuerdo con la teóricamente predecible en función de la estructura cristalina, tal como ha sido señalado anteriormente para el KDP obtenido de sus soluciones hirvientes.

## 6.- Conclusiones

En el presente trabajo básicamente se presenta el desarrollo de una nueva técnica para el crecimiento del KDP a partir de sus soluciones saturadas hirvientes (73) (74). Las características más sobresalientes de esta técnica son las elevadas velocidades de crecimiento, la isometría de los cristales obtenidos y la buena calidad óptica de las mismas; todo ello con un equipamiento y unos sistemas de control mínimos. La técnica puede ser de aplicación industrial si se consiguen paliar los problemas que llevan asociados las condiciones realmente extremas de concentración y temperatura empleadas.

Se han revisado someramente las interacciones que tienen lugar en las soluciones concentradas y calientes, aplicando las conclusiones obtenidas a nuestro caso concluimos que las soluciones de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en nuestras condiciones de concentración y temperatura están constituidas por iones fosfato polimerizados por puente de hidrógeno débilmente solvatados y formando pares iónicos de contacto con iones potasio. También se han expuesto algunos datos cinéticos y morfológicos y se ha intentado comprender las principales características del proceso tomando como ideas centrales la naturaleza parcialmente desolvatada y polimerizada de las unidades de crecimiento y el recocido superficial que tiene lugar en nuestras temperaturas de trabajo.

Referencias

- (1) Kittel, Ch. "Introducción a la Física del Estado Sólido". Ed. Reverté. Barcelona (1970).
- (2) Wert y Thomson. "Física de los Sólidos". Ed. del Castillo. Madrid (1969).
- (3) Burfoot, J., Taylor, G.W. "Polar dielectrics and their applications". Ed. McMillan. London (1970).
- (4) Fatuzzo, E., Merz, W.J. "Ferroelectricity". Ed. North. Holland. Amsterdam (1967).
- (5) Jona, F.; Shirane, G. "Ferroelectric Crystals". Ed. Pergamon Press. Oxford (1962).
- (6) Lines, M.E.; Glass, A.M. "Principles and applications of ferroelectrics and related materials". Ed. Clarendon Press. Oxford (1977).
- (7) Dieguez, E. "Defectos en cristales de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP)" Tesis. Febrero (1983). Universidad Autónoma de Madrid.
- (8) Takashi, M. y Ryuji, A. J. Phys. Soc. Jap., 36 (1974) 765
- (9) Bruce, H.; Billings, J. Opt. Soc. Amer., 39 (1949) 797; Adhav, R.S., J. Opt. Soc. o Amer., 59 (1969) 414.
- (10) Nikogosyan, D.N. Sov. J. quant. Electr., 7 (1977) 1; Sullivan S. y Thomas E.L. Opt. Commun 25 (1978) 125.
- (11) Buckley, H. "Crystal Growth". Wiley N.Y. (1951).
- (12) Gilman, J.J. "The Art and Science of Growing Crystals" Wiley N.Y. (1963).

- (13) Brian R. Pamplim. "Crystal Growth". International Series in the Science of the Solid State V. 16, Pergamon Press (1980), Oxford.
- (14) Tarjan, I., Mátrai, M. "Laboratory Manual on Crystal Growth", Akadémiai Kiado, Budapest (1972).
- (15) Walker, A.C. y Kohman, G.T. Trans. Am. Elec. Eng. 67 (1948) 565.
- (16) Nicolau, I.F. Kristall und Technik 9 (1974) 1331-1347.
- (17) Bartlett, B.M. J. Sci. Inst. 38 (1961) 54-55.
- (18) Holden, A.N. Discuss. of the Faraday Soc. 5 (1949) 312.
- (19) Holden, A.N.; Thompson, R.H. Bell Telephone Lab N.Y. (1964).
- (20) Loiacono, G.M. Acta Electrónica 18 (1975) 241-251.
- (21) Mastner, J.; Janta, J.; Czech. J. Phys. B-20 (1970) 230-247.
- (22) Sip. V.; Vanicek. "Growth of Crystals" Consultants Bureau N.Y. V. 3 (1962) p. 191.
- (23) Nicolau, I.F. Ittu. M. y Dabu, R. J. Cryst. Growth 13-14 (1972) 462-466.
- (24) Henisch. "Crystal Growth in Gels". The Pennsylvania State University Press (1970).
- (25) Březima, B.; Havrànková, M. Mat. Res. Bull. 6 (1971) 537-544.

- (26) Joshi, M.S.; Antony, A.V. *J. Mater Sci.* 13 (1978) 939-944.
- (27) Dieguez, E.; García Ruiz, J.M.; Cintas, A.; Cabrera, J.M. *Comunicación al EMCG' 82. Praga (Checoslovaquia) (1982).*
- (28) Gavrilova, I.V. "Growth of Crystals" Consultants Bureau N.Y. V. 6B (1978) p. 9.
- (29) Tuttle, O.F. y Twenhofel, W.S. *Am. Mineral.* 31 (1946) 569-573.
- (30) Nassau, K. *J. Cryst. Growth* 15 (1972) 171-173.
- (31) Bernal, J.D. y Fowler, R.H. *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 515-548.
- (32) Pople, J.A. *Proc. R. Soc. A* 205 (1951) 163.
- (33) Morgan, J. y Warren, B.E. *J. Chem. Phys.* 6 (1938) 666.
- (34) Walford, G.; Dore, J.C. *Mol. Phys.* 34 (1977) 21-32.
- (35) Luu, C.; Luu, V.D.; Rüll, F. y Soprán, F. *J. Mol. Struct.* 81 (1982) 1-10.
- (36) Narten, A.H.; Danford, M.D.; Levy, H.A. *Discuss. of the Faraday Soc.* 43 (1967) 97-107.
- (37) Helgeson, C.H.; Kirkham, H.D. *Am. J. Sci.* 274 (1974) 1089-1198.
- (38) Gurney, W.R. "Ionic processes in solution". Mc Graw Hill London (1953).

- (39) Bockris, J. O'M. Quart Rev. 3 (1949) 173.
- (40) Samoilov O. Ya. "Structure of aqueous Electrolyte Solutions" Consultants Bureau N.Y. (1965).
- (41) Samoilov, O. Ya. Discuss. of the Faraday Soc. 24 (1957) 141-146.
- (42) Hinton, F.J. Amis E.S. Chem. Rev. 71 (1971) 661-674.
- (43) Hertz, H.G. Ber. Bunsenges Phys. Chem. 75 (1971) 572.
- (44) Goldsack, D.E.; Franchetto, R.C. Can. J. Chem. 56 (1978) 1442.
- (45) Cobble, W.J.; Murray, C.R. Jr. Discuss. of the Faraday Soc. 64 (1977) 144-149.
- (46) Valyashko, V.M. Ber Bunsenges Phys. Chem. 81 (1977) 388-396.
- (47) Helgeson, H.C.; Kirkham, D.H. Am. J. Sci. 276 (1976) 97-240.
- (48) Robinson, R.A.; Stokes, R.H. "Electrolyte Solutions" Butter worths. London (1955).
- (49) Guggenheim, E.A. Phil. Mag. 19 (1935) 588.
- (50) Pitzer, K.S. J. Phys. Chem. 77 (1973) 268-277.
- (51) Stokes, R.H. y Robinson, R.A. J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1870.
- (52) Pitzer, K.S. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 952.

- (53) Angell, C.A. J. Phys. Chem. 12 (1966) 3988.
- (54) Ruff, I. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 73 (1977) 1858-1877.
- (55) Helgeson, H.C.; Kirkham, D.H. Am. J. Sci. 274 (1974) 1199-1261.
- (56) Helgeson, H.C. J. Phys. Chem. 71 (1967) 3121-3136.
- (57) Pitzer, K.S.; Mayorga, G. J. Phys. Chem. 77 (1973) 2300-2308.
- (58) Preston, M.C.; Adams, W.A. J. Phys. Chem. 83 (1979) 814-821.
- (59) Ferroni, G. Electrochim. Acta 21 (1976) 283-6.
- (60) Childs, C.W. J. Phys. Chem. 73 (1969) 2956.
- (61) Emore, K.L.; Hatfield, J.D.; Dunn, R.L. y Jones, A.D. J. Phys. Chem. 69 (1965) 3520.
- (62) Adams, W.A.; Preston, M.C. y Chew, M.A.H. J. Chem. Phys. 70 (1979) 2074-2080.
- (63) Philippot, E.; Lindquist, O. Acta Chem. Scand 25 (1971) 512-522.
- (64) Cole, R. "Boiling Nucleation" Adv. Heat. Transfer 10 (1974) 85.
- (65) Joshi, M.S.; Baby, K. Paul. J. Crystal Growth 22 (1974) 321-327.
- (66) Mullin, J.W.; Amatavivadhana, A. J. Appl. Chem. 17 (1967) 151-156.

- (67) Robertson, D.S. J. Mater. Sci. 16 (1981) 413-421.
- (68) Bennema, P. J. Crystal Growth 1 (1967) 287.
- (69) Jackson, K.A. in "Growth and perfection of Crystals".  
Ed. Doremus et al Wiley N.Y. (1958) 319.
- (70) Bourne, J.R.; Davey, R.J. J. Crystal Growth 36 (1976)  
278-286.
- (71) Sheftal, N.N. "Growth of Crystals" Consultants Bureau  
N.Y. V. 10 (1976) 185-210.
- (72) Hartman, P. Can. Min. 16 (1978) 387-391.
- (73) Rodriguez, C.R.; Veintemillas, S. Comunicación a EMCG'82  
Praga (Checoslovaquia) (1982).
- (74) Rodriguez C.R.; Veintemillas, S. Conferencia presentada  
en la IV reunión científica de la Sociedad Española de  
Mineralogía, Granada (España) (1983).

TABLA 1

$\gamma = C/C_0$	$\dot{L}_c \cdot 10^7$ m/s	$\dot{L}_a \cdot 10^7$ m/s	$\dot{L}_b \cdot 10^7$ m/s	$\dot{L}_c/\dot{L}_a$	$\dot{L}_c/\dot{L}_b$
1,023	3,75	3,50	3,50	1,07	1,07
1,036	6,11	2,77	2,29	2,20	2,66
1,078	13,20	7,71	7,36	1,72	1,80
1,082	11,70	6,46	5,94	1,81	1,96

$\gamma$  - Sobresaturación

C - Concentración del soluto Kg/Kg H<sub>2</sub>O

C<sub>0</sub> - Concentración de equilibrio

$\dot{L}_a$  - Velocidad de crecimiento a lo largo del eje a

$\dot{L}_b$  - " " b

$\dot{L}_c$  - " " c

#### Características de la solución

Temperatura 103°C

C<sub>0</sub> 1,02 Kg/Kg H<sub>2</sub>O

C<sub>max</sub> 1,09 "

d 1,40 g/cc

C<sub>max</sub> - A ésta concentración se produce nucleación tridimensional cinco minutos.

d - Densidad de las solución saturada.

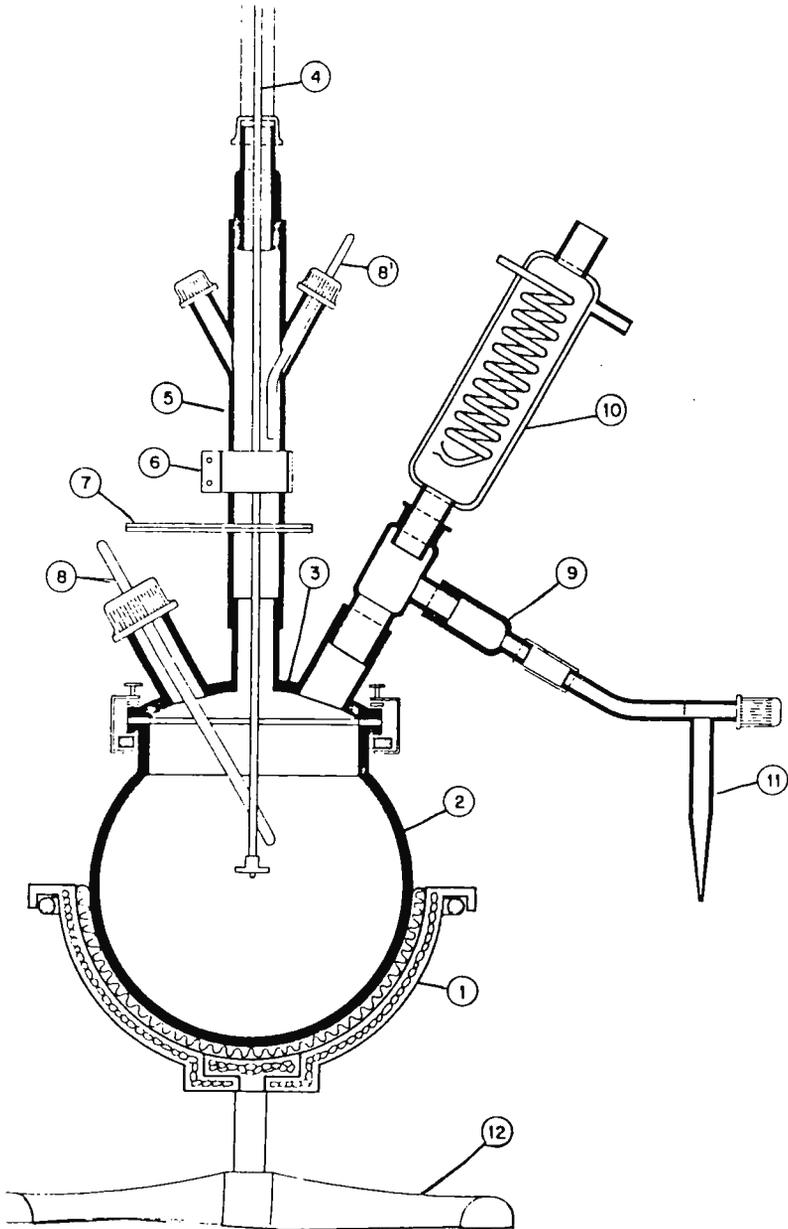


Figura 1

Figura 1

- (1) Manta calefactora
- (2) Matraz reactor esférico
- (3) Tapa intercambiable del reactor
- (4) Soporte del gérmen
- (5) Cámara de enfriamiento
- (6) Anillo calefactor
- (7) Llave de teflón de lengüeta con abertura de 30 mm
- (8) (8') Sondas de temperatura
- (9) Depósito de agua de reflujo
- (10) Refrigerante de reflujo
- (11) Llave de teflón de punta de aguja
- (12) Pie soporte del conjunto.

4

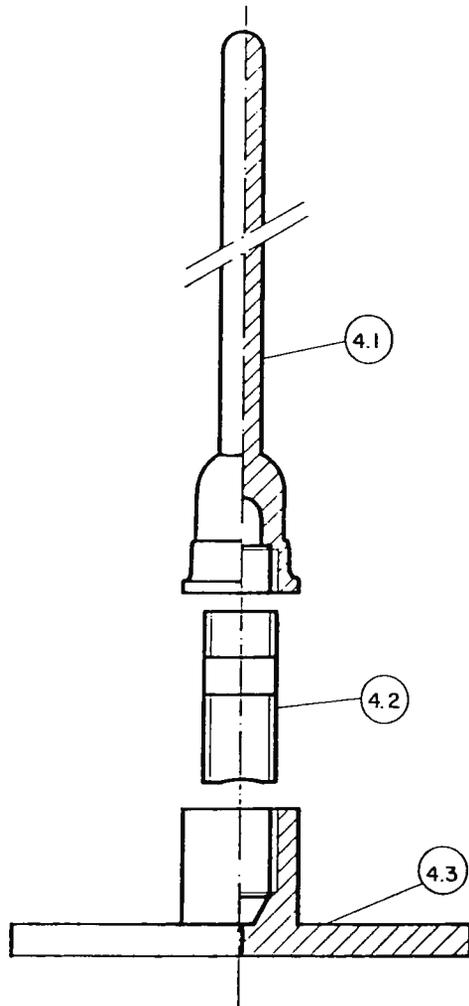


Figura 2

Figura 2

(4.1) Barra soporte

(4.2) Pieza de teflón doble rosca

(4.3) Placa circular perforada con rosca

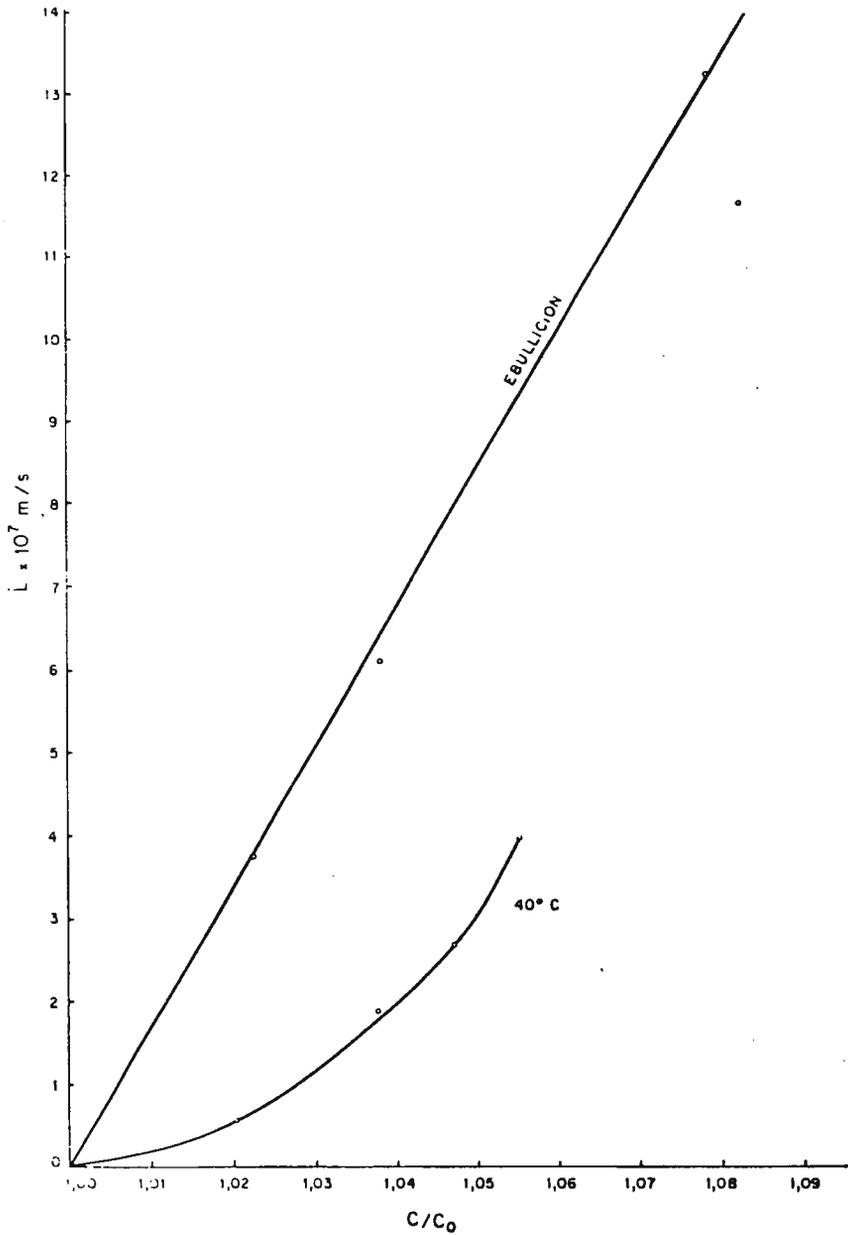


Figura 3



# FUNDACION JUAN MARCH

## SERIE UNIVERSITARIA

### TITULOS PUBLICADOS

### Serie Roja

(Geología, Ciencias Agrarias, Ingeniería, Arquitectura y Urbanismo)

- 3 Velasco, F.:  
**Skarns en el batolito de Santa Olalla.**
- 6 Alemán Vega, J.:  
**Flujo inestable de los polímeros fundidos.**
- 9 Fernández-Longoria Pinazo, F.:  
**El fenómeno de inercia en la renovación de la estructura urbana.**
- 13 Fernández García, M.<sup>a</sup> P.:  
**Estudio geomorfológico del Macizo Central de Gredos.**
- 15 Ruiz López, F.:  
**Proyecot de Inversión en una empresa de energía eléctrica.**
- 23 Bastarache Alfaro, M.:  
**Un modelo simple estático.**
- 24 Martín Sánchez, J. M.:  
**Moderna teoría de control: método adaptativo-predictivo.**
- 31 Zapata Ferrer, J.:  
**Estudio de los transistores FET de microondas en puerta común.**
- 33 Ordóñez Delgado, S.:  
**Las Bauxitas españolas como mena de aluminio.**
- 35 Jouvé de la Barreda, N.:  
**Obtención de series aneuploides en variedades españolas de trigo común.**
- 36 Alarcón Alvarez, E.:  
**Efectos dinámicos aleatorios en túneles y obras subterráneas.**
- 38 Lasa Dolhagaray, J. M., y Silván López, A.:  
**Factores que influyen en el espigado de la remolacha azucarera.**
- 41 Sandoval Hernández, F.:  
**Comunicación por fibras ópticas.**
- 42 Pero-Sanz Elorz, J. A.:  
**Representación tridimensional de texturas en chapas metálicas del sistema cúbico.**
- 43 Santiago-Alvarez, C.:  
**Virus de insectos: multiplicación, aislamiento y bioensayo de Baculovirus.**
- 46 Ruiz Altisent, M.:  
**Propiedades físicas de las variedades de tomate para recolección mecánica.**
- 58 Serradilla Manrique, J. M.:  
**Crecimiento, eficacia biológica y variabilidad genética en poblaciones de dípteros.**
- 64 Farré Muntaner, J. R.:  
**Simulación cardiovascular mediante un computador híbrido.**
- 79 Fraga González, B. M.:  
**Las Giberelinas. Aportaciones al estudio de su ruta biosintética.**
- 81 Yáñez Parareda, G.:  
**Sobre arquietctura solar.**
- 83 Díez Viejobueno, C.:  
**La Economía y la Geomatemática en prospección geoquímica.**
- 90 Pernas Galí, F.:  
**Master en Planificación y Diseño de Servicios Sanitarios.**

- 97 Joyanes Pérez, M.<sup>o</sup> G.:  
**Estudio sobre el valor nutritivo de la proteína del mejillón y de su concentrado proteico.**
- 99 Fernández Escobar, R.:  
**Factores que afectan a la polinización y cuajado de frutos en olivo (*Olea europaea* L.).**
- 104 Oriol Marfá i Pagés, J.:  
**Economía de la producción de flor cortada en la Comarca de el Ma-resme.**
- 109 García del Cura, M.<sup>a</sup> A.:  
**Las sales sódicas, calcosódicas y magnésicas de la cuenca del Tajo.**
- 112 García-Arenal Rodríguez, F.:  
**Mecanismos de defensa activa en las plantas ante los patógenos. Las Fitalexinas en la interacción *Phaseolus vulgaris*-*Botrytis cinerea*.**
- 114 Santos Guerra, A.:  
**Contribución al conocimiento de la flora y vegetación de la isla de Hierro (islas Canarias).**
- 120 Vendrell Saz, M.:  
**Propiedades ópticas de minerales absorbentes y su relación con las propiedades eléctricas.**
- 123 Pulido Bosch, A.:  
**Datos hidrogeológicos sobre el borde occidental de Sierra Nevada.**
- 137 Berga Casafont, L.:  
**Estudio del comportamiento reológico de la sangre humana. Aplicaciones al flujo sanguíneo.**
- 146 Arribas Moreno, A.:  
**Distribución geoquímica de los elementos en trazas de los yacimientos españoles del tipo B. G. P. C.**
- 172 García Hoffmann, M.:  
**Sobre el estudio y diseño de protocolos de comunicación.**
- 202 Fernández de la Cruz, M. N.:  
**Vulcanismo permo-carbonífero en la Cordillera Ibérica (Rama Occidental).**
- 205 Pliego Alfaro, F.:  
**Morfogénesis del Aguacate (*Persea Americana*, Mill.) in vitro.**





