

ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA FORMA Y PROPIEDADES DE LOS CRISTALES Y PROPUESTAS PARA LOS ESTUDIANTES DE PROFESORADO DE SECUNDARIA EN GEOLOGÍA

STUDY OF FACTORS INFLUENCING THE SHAPE AND PROPERTIES OF CRYSTALS AND PROPOSALS FOR STUDENTS OF SECONDARY SCHOOL TEACHERS, GEOLOGY SPECIALISTS

Carmen Reyero¹, Juan G. Morcillo¹, Manuela Martín^{1,2}, María T. Martín¹

(1) Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Educación, Departamento de Didáctica de Ciencias Experimentales, Rector royo Villanova, s/n, 28040 Madrid - España

(2) Grupo de Didáctica e Historia de la Física y la Química, Real Sociedad Española de Química, Facultad de Químicas, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid - España
(e-mail: mmartins@edu.ucm.es)

Recibido: 30/07/2012 - Evaluado: 24/09/2012 - Aceptado: 17/10/2012

RESUMEN

En el presente artículo se hace un estudio de la influencia del medio en la estructura y propiedades de los cristales y su importancia a nivel industrial. Consta de una revisión bibliográfica de cómo se han conseguido cambiar la estructura de los cristales de cloruro de sodio variando las condiciones de cristalización, obteniendo, de esta forma, cristales que facilitan el manejo industrial de este producto o mejoran su solubilidad. Por último, se añade una propuesta para trabajar con estudiantes de máster de formación de profesorado de secundaria de la especialidad de geología. La valoración de este trabajo por parte de los alumnos del máster durante los tres años que se ha llevado a cabo ha sido inmejorable, y ellos lo han aplicado con estudiantes de secundaria.

ABSTRACT

This paper is a study of the influence of different factors on the shape and properties of crystals and their importance to industry level. It consists of a literature review of how to change the shape of sodium chloride crystals: how to obtain a more soluble and easier handling product. Finally, it adds a proposal to work with geology master's students in secondary teachers training. The assessment of this work by master's students, during the three years it has been done, was excellent, and they have used it to work with high school students.

Palabras clave: postgrado; cristales; enseñanza de la química; comprensión de conceptos

Keywords: graduate; crystals; chemistry teaching; understanding of concepts

INTRODUCCIÓN

En estos momentos se están realizando numerosas investigaciones sobre los procesos de cristalización con objeto de obtener materiales con propiedades más adecuadas al fin en el que se utilizan. Con este trabajo se pretende dar una idea de cuál es la situación actual en este campo, y, al mismo tiempo, se propone una actividad de tipo experimental para realizar con estudiantes de distintos niveles, con objeto de que reflexionen acerca de los factores que influyen en la forma y propiedades de los cristales. Se toma como punto de partida el trabajo sobre fronteras de la cristalografía de Wilson *et al.* (2012). aunque, sin duda, el planteamiento dependerá de los conocimientos de los estudiantes y podrá consistir, desde la obtención de cristales de una determinada sustancia en diferentes condiciones, y una simple observación de los mismos para alumnos de niveles elementales, hasta la determinación de su estructura en niveles superiores.

El trabajo consta de varias partes: una idea de cuál es la situación actual, un estudio bibliográfico de cómo se puede variar la forma de los cristales de cloruro de sodio y, por último, una propuesta para trabajar con alumnos del máster de profesorado de secundaria de la especialidad de geología.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA FORMA

Controlar la forma de los cristales y la homogeneidad de los mismos es fundamental tanto a micro como a macroescala para obtener materiales con nuevas propiedades. La formación de cristales es una parte del campo de investigación de científicos de las áreas más diversas Física, Química, Ingeniería, Ciencia de Materiales, Geología, Biología, Farmacia, diversas industrias etc. y en la búsqueda de estos materiales ideales son fundamentales los modelos que predicen la Computación y las Matemáticas (Wilson *et al.* ,2012; Koide, 1989).

El tema de los cristales ha adquirido gran importancia en la industria farmacéutica, al buscar nuevos materiales se ha comprobado que conseguir una determinada forma cristalina puede servir para optimizar las propiedades de los medicamentos, como puede ser hasta el caso de una simple aspirina. Según cristalice en diferentes formas sus propiedades, incluyendo la estabilidad, solubilidad y velocidad de disolución, higroscopicidad y bioabilidad (palabra acuñada para indicar la capacidad biológica) son diferentes lo que puede dar lugar a que en una determinada forma sea un medicamento adecuado y en otra sea perjudicial. Ese problema lo tienen la mayoría de los medicamentos sólidos. La bibliografía sobre este tema es muy extensa según se puede comprobar en la revisión que hacen Bajab *et al.* (2011). Una idea de las características de los cristales de los medicamentos se encuentra en el trabajo de Prohens *et al.* (2007)

De forma similar ocurre en cualquiera de los campos de obtención de materiales. Se pueden mencionar por ejemplo los metales, todas sus propiedades físicas como su dureza, tenacidad, resistencia, etc., incluso las propiedades químicas como el hecho de que sean más o menos fáciles de oxidar, en general más activos, depende en gran parte, de lo compacto de su estructura, que evidentemente está relacionada con el tamaño de los cristales que se producen al enfriarse. Es muy conocida, la importancia del enfriamiento del acero para obtener un material de propiedades adecuadas, evitando la formación de cristales grandes, que lo hacen quebradizo, y si se revisa la literatura actual se puede encontrar un enorme número de trabajos en los que se estudian las características y propiedades de los materiales según los procesos de obtención debido a la formación de cristales. Hasta el hecho de conseguir un material superconductor está relacionado con llegar a una determinada estructura cristalina cambiando la proporción de los distintos componentes (Bednorz & Muller, 1986).

En otros casos, el interés por obtener cristales de una determinada forma a nivel industrial, surge simplemente porque el producto final sea más fácil de manipular y eso sucede concretamente en el caso de la sal común. La sal común si cristaliza, como es habitual, en cristales de hábito cúbico forma un bloque debido a las aristas, y a su carácter higroscópico, lo que hace que en cantidades grandes es muy difícil de manipular.

En la industria alimentaria la formación de cristales en casos como la obtención del chocolate puede variar mucho la aceptación y posibilidad de venta del producto porque lo hace de sabor más agradable o lo hace más estable y duradero durante el tiempo que está almacenado.

Es evidente que las propiedades de todos los materiales, por ser sólidos, dependen del tamaño y forma de los cristales o partículas que los integran, porque se habrán obtenido a partir de una disolución, por enfriamiento de un líquido o por sublimación de un sólido, pero todos esos procesos van acompañados de una cristalización ya que las moléculas o los iones perderán su movilidad atraídos por unas fuerzas de Coulomb o de Van der Waals, que les orientan a determinadas posiciones y el producto final está relacionado con el proceso de cristalización.

Los factores que intervienen en la formación de los cristales, refiriéndose a disoluciones, esta resumidos en el trabajo de Ballabh *et al.* (2006), quienes señalan que los caminos convencionales para cambiar la forma de los cristales son: utilizar aditivos, cambiar el disolvente donde se realiza la cristalización, inducir una conducta de no equilibrio como cristalizar una disolución sobresaturada, o alterar la velocidad de evaporación. Se propone, además, añadir como factor el tipo, sobre todo el material del recipiente de cristalización, la cantidad de disolución que cristaliza, y la cantidad de soluto y disolvente en relación con el tamaño del recipiente. Si se obtienen por enfriamiento de un líquido que solidifica es evidente que la forma depende en gran parte de la velocidad de enfriamiento. No cabe duda que influyen la temperatura y la presión, porque intervendrán en la capacidad de difusión entre la superficie del cristal ya formado y la materia que se está depositando, podrá haber capas de adsorción preferencial sobre todo cuando existen otras sustancias en la disolución. La acción de fuerzas externas como presencia de ultrasonidos, campos magnéticos, campos eléctricos, plataformas giratorias, etc. influyen sin duda sobre la forma final del cristal porque estos se agrupan de maneras diferentes.

La influencia del medio en la forma de los cristales no es un descubrimiento actual. Jean-Baptiste Romé de l'Isle (1736-1790), mineralogista francés considerado el padre de la cristalografía moderna, en el volumen I de su Tratado de Cristalografía (Rome de l' Isle, 1783), explica como el químico francés Guillaume-François Rouelle (1703 -1770) obtuvo cristales de sal marina en forma octaédrica, como si fueran los del alumbre, cristalizando sal en presencia de orina durante cinco años. La orina debía ser muy pura porque era la que había utilizado para obtener derivados de fósforo. Él, en su colección, posee una muestra de estos cristales.

Un siglo más tarde, las obras de Berzelius y de Faraday describen ejemplos de como la adición de distintas sustancias nos permite cambiar la forma de determinados cristales. Así Faraday (1830), indica como cambia la forma de los cristales de cloruro de sodio si se añade urea a la disolución, y Berzelius (1845) describe como se pueden conseguir cristales más grandes de nitrato en una disolución de cal.

UN EJEMPLO: INVESTIGACIONES SOBRE LA SAL COMÚN

La atención estará centrada en las investigaciones para cambiar la forma de los cristales de la sal común, por ser un producto de gran interés industrial y de fácil alcance para todos. Su interés no es solo por ser un componente habitual de la dieta, sino porque forma parte de productos químicos como el carbonato de sodio, el hidróxido de sodio y el cloro que se producen en cantidades voluminosas.

También se utiliza en otras industrias como la textil, el papel, el teñido, los fertilizantes, derivados de la leche y los productos farmacéuticos. Algunas de estas aplicaciones se recogen en la fotografía del museo de Poza de la Sal (Figura 1).

El apelmazamiento de la sal se produce debido a que se forman puentes entre los cristales por su higroscopicidad y su gran solubilidad en el agua, pero también contribuye la forma cúbica de los cristales, todo ello dificulta enormemente el manejo lo que supone un gran problema para la industria.



Fig. 1: Museo de Poza de la Sal (Burgos-España)

Una de las soluciones para conseguir un manejo más fácil, es obtener cristales más redondeados, que en lugar de ser cúbicos se hagan octaédricos. Davidson y Slabaugh (2003), explican como añadiendo pequeñas cantidades de otras sales se puede conseguir que no se formen esos bloques tan difíciles de manejar, e indican que ese es el logro de la compañía Morton, quien anuncia sus sales con el slogan de que "cuando llueve se derrama" ("*When It Rains It Pours*"), en el sentido de que, aunque esté húmeda, se extrae fácilmente del recipiente donde está almacenada dado que no se apelmaza, de ahí que la propaganda de la compañía sea una niña con un paraguas bajo la lluvia y un salero en la mano derramando sal (Figura 2).



Fig. 2: Anuncios de la sal Morton a lo largo de los años <http://www.mortonsalt.com/our-history/history-of-the-umbrella-girl>

La sal se obtiene disolviendo el cloruro sódico sacado de las minas en agua, y dejando evaporar la disolución, de esta forma se obtienen cristales cúbicos. También se puede obtener evaporando agua del mar. Si se hace en recipientes muy poco profundos puede aparecer en forma de escamas o de dendritas. Los cristales que se forman en bandejas planas, quedan flotando en la superficie de la disolución por la tensión superficial, pero crecen lateralmente, formando copos grandes que terminan en el fondo (Figura 3). La sal dendrítica, formando escamas agrupadas como estrellas, se obtiene cuando a las disoluciones de sal se le añaden cantidades pequeñísimas, del orden de 5-20 ppm de ferrocianuro de sodio o de potasio. Aunque se trata de sustancias tóxicas en esa proporción no son peligrosas y se puede admitir. Por otra parte, la sal dendrítica con ferrocianuro tiene propiedades importantes: es muy fácil de disolver y se disuelve sin formar grumos, por eso es muy utilizada en productos alimenticios y en la sal utilizada para descongelar las calles.



Fig. 3: Sal en una bandeja plana dos tipos (aspecto musgoso y aspecto arborescente, sal dendrítica, en el seno de urea, en el seno de azúcar (de izquierda a derecha).



Fig. 4: Sal Maldon tomada de imágenes Google

Otra de las sales utilizada en productos alimenticios es la conocida como sal "Maldon" (Figura 4) que es fácil de encontrar en los supermercados españoles. Esta sal procede del estuario del río Blackwater, en el municipio de Maldon, en el condado de Essex (Inglaterra). Elaborada de forma artesanal, sus cristales son finas láminas de una textura crujiente y muy delicada que explota en la boca. Tiene un gusto muy salado, pero carece de amargor, lo que la hace muy sutil. Se añade al plato justo en el momento de servir. Es muy adecuada para sazonar foie gras, carne roja o pescado a la parrilla.

Según Ballabh *et al.* (2006) de Central Salt and Marine Chemicals Research Institute de la India, se consiguen cristales casi esféricos haciendo cristalizar la sal en presencia de una pequeña cantidad del aminoácido glicina, y explican esta forma porque la glicina aumenta la hidrofobicidad de la sal, haciendo que crezcan unas caras mas pequeñas que otras. Según sus datos, con un 25 % de glicina, prácticamente todos los cristales se aproximan a una forma casi esférica (Figura 5). Han realizado la comprobación con cloruro sódico de diferentes orígenes: puro, extraído del agua del mar y extraído de una mina, y el comportamiento en los tres casos es similar.



Fig. 5: Sal en presencia de glicina tomada de Chemical and Engineering News,17-7-2006, p.104

Los restos de glicina se pueden eliminar lavando los cristales obtenidos con una disolución concentrada de sal, que posteriormente se puede recuperar cristalizándola también. Por otra parte, la glicina no es perjudicial para la salud, mejora el sabor de la sal y la mantiene más hidrofóbica con lo cual la extracción del recipiente es más fácil.

Otros investigadores (Mukhopadhyay *et al.* 2010) del mismo instituto hindú, consiguen esferas pequeñas de sal fáciles de manejar, sin necesidad de añadir aditivos, pero manteniendo el recipiente de cristalización en rotación. El estudio con microscopio de esas esferillas, revela que están formadas por muchos cubos de muy pequeño tamaño.

Marks (1977), a partir de una disolución saturada de cloruro de sodio, obtiene cristales que son cubos perfectos añadiendo unas gotas de una disolución muy diluida de nitrato de plomo (II): la proporción que indica es a 100 mL de una disolución saturada de cloruro de sodio le añade 2 ml de nitrato de plomo (II) al 5%. Por otra parte obtiene cristales de cloruro de sodio, que son como una especie de "barbillas", si se le añaden unas gotas alcohol polivinílico. Para ello, a una disolución saturada de cloruro de sodio se le añade 5 mL de agua para disminuir la saturación, y dos gotas de alcohol polivinílico.

Zhang *et al.* (2011), de la academia de Ciencias de China, han obtenido recientemente unos magníficos cristales de cloruro de sodio colocando gotas de una disolución concentrada de cloruro de sodio en la interfase de ciclohexano y acetona, y cuya micrografía electrónica de barrido se muestra en la Figura 5, por ser muy espectacular.



Fig. 5: Cristales de cloruro de sodio en la interfase ciclohexano- acetona (Chemical and Engeniering 23, 5, 2011, p.10)

Los últimos cristales que los autores de este estudio han obtenido en una disolución que contenía vinagre y una cuchilla de hierro, que evidentemente se terminó oxidando, por lo que habría iones hierro (III) en disolución, eran cubos pequeños sobre los que había crecido una cubeta, todos ellos aparecían flotando en la disolución, como si fueran barquitos (ver Figura 6).

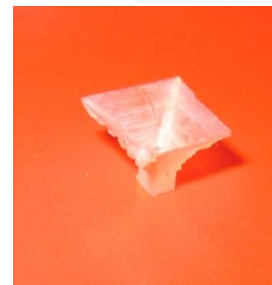
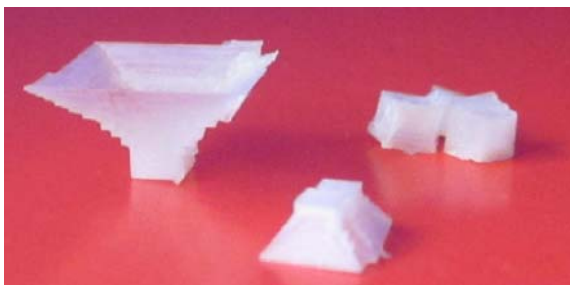


Fig. 6: Cristales de cloruro de sodio en presencia de vinagre y sales de hierro(III)

En la literatura se pueden encontrar otro tipo de investigaciones sobre el cloruro de sodio como el trabajo de Wagner *et al.* (2012), sobre las constantes ópticas del cloruro de sodio dihidratado.

PROPUESTA PARA TRABAJAR CON LOS ESTUDIANTES

La obtención y cultivo de los cristales es uno de los temas que despierta un enorme interés y capta una viva atención a estudiantes de todas las edades. De hecho se pueden poner ejemplos de premios Nobel que explican en sus biografías cómo su entusiasmo por la ciencia nació al trabajar en el cultivo de cristales, o que han tenido su fuente de inspiración en los cristales para descubrimientos importantes. Así Dorothy Crowfoot Hodgkin, Premio Nobel de Química de 1964 por la determinación de la estructura de varias sustancias mediante las técnicas de RAYOS X, explica que su interés por la Química comenzó cuando tenía 10 años, y un amigo de sus padres la enseñó a cultivar cristales con unos productos químicos que le regaló. John Cowdery Kendrew, Premio Nobel de Química 1962 por el estudio de la estructura de las proteínas, explica que, para llegar a determinar esa estructura, se inspiró en la forma de los cristales aislados de la naftalina.

La actividad podría iniciarse comentando algunas de las principales aplicaciones de los cristales y la enorme importancia que la cristalografía ha adquirido hoy día. Se facilitaría información a la vez que se introducirían una serie de preguntas acerca de la influencia del medio y la importancia de la forma en las propiedades de los cristales así como las investigaciones que se realizan en la actualidad en la búsqueda de nuevos materiales.

Se considera interesante realizar algunas demostraciones de los principales procesos de cristalización a partir de disoluciones, fusiones, sublimaciones como las descritas por Reyero *et al.* (2008). En cualquier caso los alumnos deben comprender que para que la materia pueda reorganizarse formando determinadas estructuras, las moléculas o iones tienen que perder su movilidad con tiempo suficiente, en reposo (que no intervengan otras fuerzas) y disponiendo de espacio suficiente; y que puede variar la forma de los cristales realizando la cristalización en presencia de otras sustancias o bien modificando la cantidad de disolución o el tamaño y la forma del recipiente.



Fig. 7: Cristales de azufre

Se podrían aportar muchos más ejemplos. La experiencia como profesores permite afirmar que son muy pocos los alumnos que permanecen impassibles ante el fenómeno de la cristalización. Por ese motivo, se considera que es muy interesante y sencillo ofrecer a los estudiantes la posibilidad de trabajar en experimentos relacionados con la obtención de cristales y la comprobación de cómo influye el medio en su forma. El enfoque de la cristalografía desde el laboratorio da un giro a la visión de un tema arduo y difícil conceptualmente. Ver como crecen, ser capaces de crearlos y modificarlos, aumenta muchísimo la motivación a la hora de enfrentarse a determinados contenidos conceptuales de Química y de Geología (Martín *et al.*, 2005; Reyero *et al.*, 2008; Martín *et al.*, 2006). Se incluyen fotografías de algunos de los cristales obtenidos durante los trabajos de cristalización dirigidos por el profesor: cristales de azufre obtenidos por fusión (Figura 7) y cristales de sulfato de hierro (II) heptahidratado que se obtuvieron haciendo reaccionar ácido sulfúrico diluido (aproximadamente 2 molar) con lana fina de acero, de la que se utiliza para limpiar por frotamiento madera o utensilios de cocina (Figura 8).



Fig. 8: Cristal de sulfato de hierro (II) heptahidratado

Después los alumnos deben experimentar por sí mismos, informándose, pensando y siendo creativos. La sustancia a cristalizar puede ser el cloruro de sodio en presencia de otras sustancias como: vinagre, azúcar, urea, bicarbonato, detergente, etc., o bien otras que propongan los propios alumnos. Se podrían premiar los cristales más grandes, los mejores formados, las cristalizaciones más bonitas.

El procedimiento para realizar la cristalización partiría siempre del mismo punto: una disolución saturada de sal común a la que se le añadiría una pequeña cantidad de otras sustancias. Esta cristalización tan sencilla se puede realizar en el propio domicilio, con solo disponer de una ventana o terraza donde se pueda dejar en reposo el recipiente que contiene la disolución. Es aconsejable utilizar sal gorda. La cantidad adecuada de disolución a preparar, debería estar entre 300 y 500 mL. Como recipiente, puede servir cualquiera de plástico o cristal, pero que tenga al menos unos 10 cm de profundidad.

Igualmente, se procedería a confeccionar una ficha de trabajo, que cumplimentaría cada estudiante durante la realización de todo el experimento, en la que se recogieran los datos más relevantes: cantidades utilizadas, el tipo de recipiente, las fechas más significativas, la descripción de los cristales, así como cualquier otro dato u observación que consideren de interés.

Los cristales deben ser recogidos en el momento en que aparezca una gran parte del fondo cubierto por los mismos, para lo cual verterían el líquido sobrenadante (aguas madres), con cuidado de que no caigan los cristales en otro recipiente (proceso de decantación). Una vez secos, los guardarían en un recipiente con tapa (puede ser un recipiente de los utilizados para medicamentos, que no tenga tapa metálica porque la sal es corrosiva). Las aguas madres pueden dejarse de nuevo en reposo, y obtener más cristales que se recogerían en otro recipiente distinto.

Al final de la actividad se procedería a realizar un seminario, en el que se discutirían los resultados, y en el que cada alumno aportaría los cristales que ha obtenido junto con un informe de tipo científico acerca de todo el proceso realizado.

Son muchos los conceptos implicados en la realización de una actividad de este tipo, y las preguntas que los estudiantes deberían estar en disposición de responder, como por ejemplo: qué es una disolución saturada, que ocurre si a una disolución se la deja al aire libre, qué condiciones son necesarias para la formación de cristales, cómo influye en los resultados la presencia de otras sustancias, que son aguas madres, en qué consiste el proceso de decantación, etc.

De esta forma trabajarían procesos científicos básicos como la observación y la descripción, el control de las variables, el rigor, la precisión, la exactitud de las medidas la presentación de informes don un lenguaje correcto, etc. Hemos comprobado que este tipo de planteamientos son muy motivadores pues despiertan en los alumnos infinidad de inquietudes sobre la Química y la Geología.

Los estudiantes del máster hicieron una programación sobre el tema para desarrollar con estudiantes de secundaria (12-16 años).

CONCLUSIÓN

La valoración de este trabajo por parte de los alumnos del máster durante los tres cursos que se ha llevado a cabo ha sido inmejorable y varios de ellos lo han utilizado como tema para trabajar con los estudiantes de secundaria en los centros donde realizaban las prácticas.

REFERENCIAS

1. Bajab, H., Bisht, S., Yadav, M. & Singh, V. (2011). Bioavailability Enhancement: A Review. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2 (2), 202-216.
2. Ballabh, A., Trivedi, D.R., Dastidar, P., Ghosh, P.K., Pramanik, A. & Kumar, V.G. (2006). A practical approach to produce near-spherical common salt crystals with better flow characteristics. *Crystal Growth & Design*, 6, 1591-1594.
3. Bednorz, J.G. & Muller, K.A. (1986). Possible High Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Zeitschrift Physik B Condensed Matter*, 64, 189-193.
4. Berzelius, J.J. (1845). Tratado de Química, Vol .2, 4ª Edic. traducida por Rafael Sáez Palacios y Carlos Ferrari, Editor Ignacio Boix , Madrid, p. 68.
5. Davidson, C.F. & Slabaugh, M.R (2003). Salt Crystals science-behind the magic. *Journal of Chemical Education*, 80, 155-156.
6. Faraday, M. (1830). Chemical Manipulations, being instructions to students of Chemistry, John Murray, London, p. 251.
7. Koide, A. (1989). Designing molecules and crystals by computer, *IBM Systems Journal*, 28 (4), 613-627.
8. Marks, J.A. (1977). Growing crystals. *School Science Review*, 58, 80-80.
9. Martín Sánchez, M., Morcillo, J G. & Martín, M.T. (2005). Obtención de compuestos químicos cristalizados a partir de productos de uso cotidiano. *Anales de Química*, 101 (3), 44-46.
10. Martín Sánchez, M.T., Morcillo, J.G., Martín, M. & Reyero, C. (2006). Trabajos experimentales con azufre, *Anales de Química*, 102 (2), 42-44.
11. Mukhopadhyay, I.V., Mohandas, P., Desale, G.R., Chaudhary, A. & Ghosh, P.K (2010). Crystallization of Spherical Common Salt in the Submillimeter Size Range without Habit Modifier. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (23), 12197-12203.
12. Prohens, R. & Puigjaner, C. (2007). Polimorfismo en la industria farmacéutica *El Farmacéutico*, nº 373, 1 abril 2007. <http://www.pcb.ub.edu/plataformes-mixtes/web/docs/4-IndustriaFarmaceutica.pdf>

13. Reyero, C., Martín, M., Morcillo, J.G., García, E. & Martín, M.T. (2008). Obtención de cristales en niveles no universitarios. *Anales de Química*, 104 (3), 215-219.
14. Rome de l' Isle, J.B.L. de (1783). Crystallographie: description des formes propres à tous les corps du règne mineral, París, Vol. I, p. 379.
15. Wagner, R., Möhler, O. & Schnaiter, M. (2012). Infrared Optical Constants of Crystalline Sodium Chloride Dihydrate: Application To Study the Crystallization of Aqueous Sodium Chloride Solution Droplets at Low Temperatures *The Journal of Physical Chemistry A*, 116 (33), 8557-8571.
16. Wilson, C., Parkin, A. & Thomas, L.H. (2012). Frontiers of crystallography: A project-based research-led learning exercise *Journal of Chemical. Education*, 89, 34-37.
17. Zhang, J., Zhang, S., Wang, Z., Zhang, Z., Wang, S. & Wang, S. (2011). Hooper-Like Single Crystals of Sodium Chloride Grown at the Interface of Metastable Water Droplets. *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (27), 6044–6047.