

Techniki krystalizacji I. Krystalizacja z żelu

Materiały pomocnicze. Przygotował: Dr inż. Jarosław Chojnacki, Gdańsk 2004

Wstęp

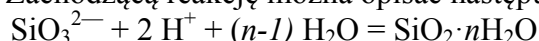
Jednym z warunków uzyskania dobrej jakości kryształów jest zapewnienie wolnego i równomiernego dostępu materiału z roztworu do wzrastającego kryształu. Wszelkiego rodzaju wstrząsy wywołują ruchy konwekcyjne roztworu, powodują przesunięcia warstw roztworu o różnych stężeniach i mogą zaburzyć proces równomiernego wzrostu ścian. Jednym ze sposobów na zapewnienie dobrych warunków wzrostu jest hodowla kryształów w żelu. Żel jest układem dwuskładnikowym o mechanicznych właściwościach ciała stałego, jednak zawierający dużą ilość mikroskopowej fazy ciekłej. Zapewnia to odpowiednią sztywność, eliminującą konwekcję, przy zachowaniu ruchliwości jonów i małych cząsteczek zbliżonej do tej obserwowanej wewnątrz swobodnego roztworu. Sposób ten stosował już w 1891 roku E. Marriage wykorzystując galaretkę owocową przy hodowli kryształów PbI_2 . W przypadku roztworów wodnych wygodniej będzie nam posłużyć się nieorganicznymi żelami krzemianowymi ($SiO_2 \cdot nH_2O$) otrzymywanymi przez zakwaszenie wodnego roztworu szkła wodnego (Na_2SiO_3).

Materiały i sprzęt

„U-rurki” szklane - 4 sztuki, probówki, cylinder miarowy 50 cm^3 - 2 sztuki, drut żelazny, blaszka miedziana, szkło wodne techniczne, 6% roztwór kwasu octowego, stałe: KI, $HgCl_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, chlorowodorek hydroksyloaminy.

Wykonanie

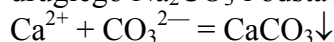
Roztwór szkła wodnego należy najpierw rozcieńczyć wodą destylowaną do gęstości około $1,06\text{ g/cm}^3$ – odpowiada to zmieszaniu ok. 1 objętości odczynnika z 8 objętościami wody. Czas żelowania jest stosunkowo długi i wynosi 8-12 godzin w zależności od stężenia reagentów i temperatury. Zachodzącą reakcję można opisać następującym równaniem:



Zadania

1) Otrzymywanie kryształów trudno rozpuszczalnych soli.

a) Równe objętości rozcieńczonego szkła wodnego i 6% roztworu kwasu octowego (np. po 20 cm^3) wymieszać i wlać do U-rurki. Po utworzeniu się żelu (na drugi dzień) do jednego ramienia wlać roztwór $CaCl_2$ do drugiego Na_2CO_3 i odstawić do przyszłego tygodnia.



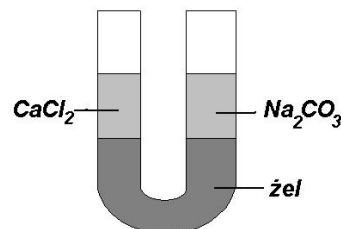
i) otrzymywanie kalcytu: $CaCl_2 + Na_2CO_3$, (opis powyżej)

ii) otrzymywanie fluorytu: $NaF + CaCl_2$

iii) otrzymywanie barytu: $BaCl_2 + Na_2SO_4$

iv) otrzymywanie gipsu: $CaCl_2 + Na_2SO_4$

b) Do dużej probówki wlać po 15 cm^3 roztworów rozcieńczonego szkła wodnego i kwasu octowego 6% oraz dodać 1 cm^3 1 M roztworu octanu ołowiu. Gdy żel się



zsiądzie nawarstwić na niego roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 1 g KI w 5 cm³ wody.

2) Otrzymywanie kryształów metalicznych.

- a) Do dużej probówki wlać po 15 cm³ roztworów rozcieńczonego szkła wodnego, kwasu octowego 6% oraz dodać 1 cm³ 1 M roztworu octanu ołowiu. Gdy żel się zsiądzie zanurzyć w żelu (około 1 cm) drut żelazny. $Pb^{2+} + Fe = Pb\downarrow + Fe^{2+}$
- b) Na dnie zlewki o pojemności 50 cm³ położyć blaszkę miedzianą i zalać ją warstwą roztworu żelującego (jak wyżej). Po utworzeniu żelu na wierzch wlać 1 cm warstwę 0,1 M roztworu AgNO₃.
- c) W 15 cm³ rozcieńczonego szkła wodnego rozpuścić 0,2 g krystalicznego siarczanu miedzi. Otrzymany roztwór wlać do probówki i dodać kolejne 15 cm³ 6% roztworu kwasu octowego. Po utworzeniu żelu nawarstwić kilka cm³ 1% roztworu hydroksyloaminy. $Cu^{2+} + 2 NH_2OH = Cu\downarrow + N_2 + 2H_3O^+$

3) Pierścienie Lieseganga

W 15 cm³ roztworu rozcieńczonego szkła wodnego rozpuścić 0,2 do 2 gramów KI. Dodać tę samą objętość 6% roztworu kwasu octowego i pozostawić do skrzepnięcia żelu. Następnie nawarstwić kilka cm³ 5% roztworu HgCl₂ (trucizna!). Probówkę odstawić na kilka tygodni i obserwować powstawanie czerwonego osadu HgI₂ w postaci kilku warstw położonych na różnych wysokościach probówki.

Po oddzieleniu kryształów od żelu przez odmycie (gorącą) wodą obejrzyć je pod zwykłym mikroskopem optycznym, zbadać ich łupliwość oraz własności optyczne w mikroskopie polaryzacyjnym.

Sprawozdanie

Opisać przeprowadzone eksperymenty, podając wielkość i pokrój otrzymanych kryształów. Zinterpretować otrzymane wyniki w aspekcie spójności z odszukaną w literaturze klasą symetrii. Ocenić wartość i przydatność metody dla otrzymywania monokryształów w celu wykonania rentgenowskiej analizy strukturalnej.

Literatura

W. Mizerski, Kurier Chemiczny, 6(18) 1993, 31-34

A.F. Wells, Strukturalna Chemia Nieorganiczna, WNT Warszawa 1993