

5. Badanie wpływu warunków krystalizacji na wzrost kryształów. Podstawowy opis morfologii kryształów

Opracował: Jarosław Chojnacki 2019

Wstęp

Proces krystalizacji jest uwarunkowany od obecności zarodków krystalizacji a jego wynik zależy od szybkości prowadzenia procesu i dostępności materiału tworzącego kryształy. Kształt kryształu zależy od budowy wewnętrznej i symetria bryły kryształu powinna odpowiadać grupie punktowej, uzyskanej z grupy przestrzennej przez odrzucenie typu centrowania oraz zamianę elementów translacyjnych na zwykłe: osi śrubowych na rotacyjne i płaszczyzn ślizgowych na płaszczyzny zwierciadlane. Przykładowo: kwarc krystalizujący w grupie $P3_1$ będzie tworzył kryształy o symetrii 3. Tak jest jednak tylko w przypadku swobodnego wzrostu, gdy wszystkie ścianki mają możliwość swobodnego dostępu do substancji tworzącej kryształy. W przypadku procesu nierównomiernego, np. w którym rosnący kryształ leży na dnie naczynia, kształt pokroju może odbiegać od idealnej symetrii. Teoria morfologii kryształów posługuje się pojęciem postaci prostej i złożonej. Postać prosta to zbiór ścian równoważnych sobie po zastosowaniu operacji symetrii dostępnych w danej grupie, zwykle oznaczana poprzez indeksy Millera jednej ze ścian $\{hkl\}$. Ze względu na tę definicję niektóre postacie proste nie zamykają przestrzeni i muszą występować łącznie z innymi, nierównoważnymi symetrycznie, ścianami. Tak więc na postać zewnętrzną składać się może kilka postaci prostych tak, aby uzyskać zamknięty wielościan wypukły. Przykładowo w układzie trójskośnym ścianie (hkl) odpowiada tylko odbicie w środku symetrii czy mamy dwuścian – formę otwartą. Aby otrzymać zamkniętą bryłę potrzebujemy minimum trzy różne dwuściany.

W przypadku układu regularnego ściana (100) tworzy formę zamkniętą $\{100\}$ uzyskaną z jej równoważnych symetrycznie ścian w postaci sześcianu. Tak więc w ogólności postać zewnętrzną kryształu stanowią formy złożone z kilku przenikających się form prostych.

5.1. Wpływ warunków krystalizacji na wzrost kryształów

Materiały i sprzęt

2 zlewki 250 cm³, probówki, roztwory ok. 2M: KI, Pb(NO₃)₂, woda destylowana. Mikroskop optyczny lub nakładka mikroskopowa na telefon komórkowy. Szkiełka podstawowe mikroskopowe, pipety Pasteura 4 szt.

Wykonanie

Do zlewki wprowadzamy po około 10 cm³ roztworu KI i 5 cm³ roztworu KI Pb(NO₃)₂, obserwujemy wytrącanie się żółtego osadu PbI₂. Dodajemy 50 cm³ wody destylowanej i podgrzewamy do wrzenia. W drugiej zlewce zagotowujemy około 100 cm³ wody z wstawionymi do niej trzema pustymi probówkami (aby je ogrzać). Po osiągnięciu wrzenia w pierwszej zlewce wyłączamy palnik i, po opadnięciu osadu na dno, przelewamy gorący roztwór z nad osadu do trzech uprzednio ogrzanych probówek, wypełniając je do połowy. Jeśli w probówkach znalazło się również trochę nierozpuszczonego osadu, dolewamy ok. 2 cm³ wody destylowanej i ogrzewamy w łaźni wodnej do uzyskania przezroczystego roztworu. Pierwszą probówkę oziębiamy szybko w strumieniu zimnej bieżącej wody kranowej. Drugą

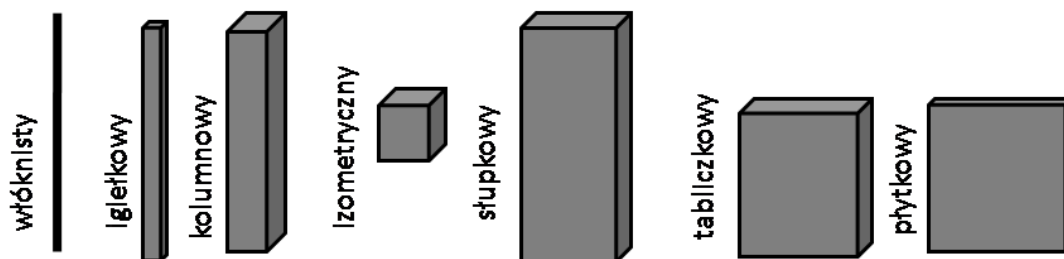
wstawiamy do statywu i pozwalamy na oziębienie na powietrzu. Trzecią wstawiamy z powrotem do zlewki z gorącą wodą i pozwalamy stygnąć razem z wodą w zlewce (około pół godziny). Otrzymane krystaliny porównujemy wzrokowo i poprzez obserwacje mikroskopowe po naniesieniu preparatu na szkiełko mikroskopowe. Można to zrobić poprzez odlanie nadmiaru roztworu z nad utworzonego osadu i przeniesienie zawiesiny kryształów za pomocą pipety Pasteura na szkiełko mikroskopowe. Uzyskane kryształy oglądamy przez dostarczone lupy bądź mikroskop podłączony do aparatu komórkowego i wykonujemy zdjęcia preparatów starając się odnaleźć obszary zawierające kryształy o symetrii sześciokątów bądź ściętych trójkątów.

Opisać kształt kryształów i ich wielkość. Porównać obserwowane kształty z formami prostymi wynikającymi z teorii. (PbI_2 krystalizuje w układzie trygonalnym w grupie przestrzennej $P3m1$, uwaga: występuje tu politypia i obecne mogą być również struktury o symetrii $P6_3mc$, $R\bar{3}m1$ i $P\bar{3}m1$).

5.2. Podstawowe pojęcia krystalograficzne, zarys morfologii kryształów

Wykorzystując powierzone odczynniki otrzymać kryształy kilku substancji wskazanych przez asystenta. Kryształy obejrzyć pod mikroskopem i narysować (lub sfotografować) przykłady kształtów charakterystyczne dla badanej soli. Opis morfologii rozpocząć od podania pokroju, klasyfikując typ kryształów według poniższego rysunku.

POKROJE KRYSZTAŁÓW



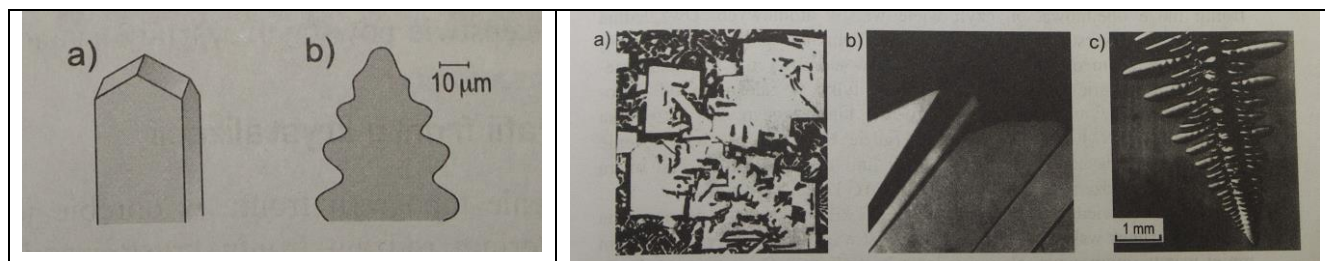
Szkice różnych pokrojów kryształów a) włóknisty b) igiełkowy c) kolumnowy d) izometryczny e) słupkowy f) tabliczkowy g) płytkowy. (wg Bojarski i inni, 1996)

Należy wyłowić jak najwięcej różnych pokrojów kryształów występujących w każdym przypadku. Wypróbować kilka możliwości doboru warunków strącania osadów w celu uzyskania najlepszej jakości kryształów – np. zmiana stężenia reagentów (rozcieńczenie), mieszanie wstępnie podgrzanych roztworów lub przekryształowanie gotowego produktu na gorąco.

Kryształy ścienne i nieścienne. Powierzchnię styku kryształ - ciecz nazywa się frontem krystalizacji. W ramach modelu monowarstwowego topografii frontu krystalizacji dowodzi się, że o "szorstkości" frontu krystalizacji decyduje tzw. współczynnik entropowy χ . W przypadku krystalizacji substancji poprzez oziębienie stopionej uprzednio fazy stałej oblicza się go jako $\chi = \frac{\Delta H}{T_i R}$, gdzie w liczniku jest entalpia topnienia a w mianowniku temperatura

topnienia i stała gazowa. Dla kryształów mających $\chi > 2$ front krystalizacji jest atomowo gładki i obserwujemy powstawanie kryształów ściennych, dla $\chi < 2$ front krystalizacji jest

atomowo szorstki i obserwujemy powstawanie kryształów nieścianowych (CBr_4 , żelazo itd.).



Na lewo: Schemat kształtu kryształów a) ścianowych, b) nieścianowych; na prawo: kryształy ścianowe a) $(\text{Mo,Fe})_6\text{C}$, b) salolu, c) nieścianowe CBr_4 (wg E. Fraś, 2003).

Powtórzyć procedurę z punktu 5.1 dla poniższych układów stosując tylko wytrącenie osadu, ogrzanie do wrzenia, dekantację gorącego nasyconego roztworu do nowej probówki i oziębienie probówki poprzez pozostawienie w statywie.

A) CaC_2O_4 , SrC_2O_4 , NH_4MgPO_4 – użyć roztworu kwasu szczawiowego, nie jego soli sodowej!

B) BaCrO_4 , PbCrO_4 – rekrytalizacja na gorąco z roztworów zawierających stężony kwas octowy

C) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 – otrzymane osady przekrytalizować na gorąco ze stężonego H_2SO_4 , ostrożnie!

D) KClO_4 , NH_4ClO_4 , $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – wypróbować przekrytalizowanie na gorąco z wody. W przypadku soli amonowej roztwór musi być stężony.

Podobnie jak poprzednio, kryształy w zawieszynie przenieść pipetką Pasteura na szkiełko mikroskopowe i obserwować kształty powstałych kryształów.

Odczynniki i sprzęt laboratoryjny:

Zestawy probówek, palniki gazowe, szkiełka mikroskopowe, mikroskop stały NaIO_3 , roztwory azotany wapnia, strontu, baru, potasu, amonu, magnezu i ołowiu, stały kwas szczawiowy, stężony kwas octowy

Opracowanie wyników:

1. Opisać przeprowadzone doświadczenia, narysować najlepsze z uzyskanych kryształów. Porównać otrzymane kryształy z ich zdjęciem z atlasu *Keune „Bilderatlas zur qualitativen anorganischen Mikroanalyse”*
2. Omówić uzyskane obrazy mikroskopowe w oparciu o dane literaturowe odnośnie układu krystalograficznego produktu. Spróbować znaleźć odpowiednie postacie proste lub ich kombinację w pokroju badanych kryształów.
3. Ocenić przydatność badania mikroskopowego kształtu kryształów do celu analizy jakościowej w zakresie badanego zestawu substancji.

Literatura

Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, "Krystalografia. Podręcznik wspomagany komputerowo." Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996, pokrój str. 171, formy proste i złożone 140-171.

E. Fraś, "Krystalizacja metali", WNT Warszawa 2003.

Z. Trzaska Durski, H. Trzaska Durska, „Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994, formy proste i złożone: tablice str. 99 - 103.

5.3. Krystalizacja z żelu

Wstęp

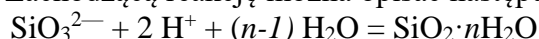
Jednym z warunków uzyskania dobrej jakości kryształów jest zapewnienie wolnego i równomiernego dostępu materiału z roztworu do wzrastającego kryształu. Wszelkiego rodzaju wstrząsy wywołują ruchy konwekcyjne roztworu, powodują przesunięcia warstw roztworu o różnych stężeniach i mogą zaburzyć proces równomiernego 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.

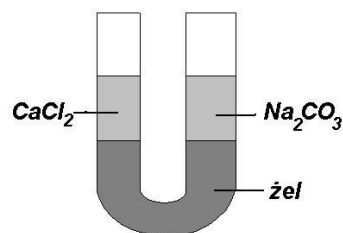
Wykonanie

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.
 $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3 \downarrow$
 - 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 10 cm³ roztworów rozcieńczonego szkła wodnego i kwasu octowego 6%, dokładnie wymieszać oraz dodać 1 cm³ 1 M roztworu azotanu ołowiu. Gdy żel się zsiądzie (na drugi dzień) 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% , wymieszać oraz dodać 1 cm³ 1 M roztworu azoanu 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 (szkło wodne + kwas octowy, jak wyżej). Po utworzeniu żelu (na drugi dzień) 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 i dokładnie wymieszać. Po utworzeniu żelu (po min. 12 h) 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, wymieszać i pozostawić do skrzepnięcia żelu (jedna doba). 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