

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

### 5.1. Wpływ warunków krystalizacji na wzrost kryształów

#### **Materiały i sprzęt**

2 zlewki 250 cm<sup>3</sup>, probówki, roztwory ok. 2M: KI, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, woda destylowana.  
Mikroskop optyczny. Szkiełka podstawowe mikroskopowe.

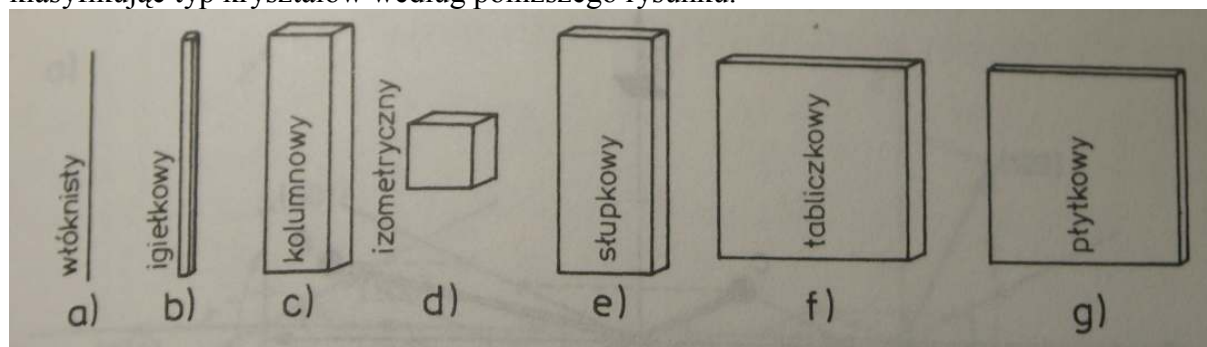
#### **Wykonanie**

Do trzech probówek wprowadzamy po około 0,02 cm<sup>3</sup> roztworów KI i Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i obserwujemy wytrącanie się żółtego osadu PbI<sub>2</sub>. Dodajemy wody destylowanej do  $\frac{3}{4}$  objętości probówki. W zlewce zagotowujemy wodę i umieszczamy w niej obie probówki. Ogrzewanie wody kontynuujemy aż do rozpuszczenia osadów. Jedną probówkę wyciągamy i oziębamy szybko w strumieniu zimnej bieżącej wody kranowej. Drugą wystawiamy ze zlewki do statywu i pozwalamy na oziębienie na powietrzu. Trzecią zostawiamy w zlewce i pozwalamy stygnąć razem z wodą w zlewce (około pół godziny). Otrzymane kryształy porównujemy wzrokowo i poprzez obserwacje mikroskopowe po naniesieniu preparatu na szkiełko mikroskopowe.

Opisać kształt kryształów i ich wielkość. Porównać obserwowane kształty z formami prostymi wynikającymi z teorii. (PbI<sub>2</sub> krystalizuje w układzie trygonalnym w grupie przestrzennej  $P3m1$ , występują też odmiany politypowe  $P6_3mc$ ,  $P\bar{3}m1$  i  $R\bar{3}m$ ).

### 5.2. Podstawowe pojęcia krystalograficzne, zarys morfologii kryształów

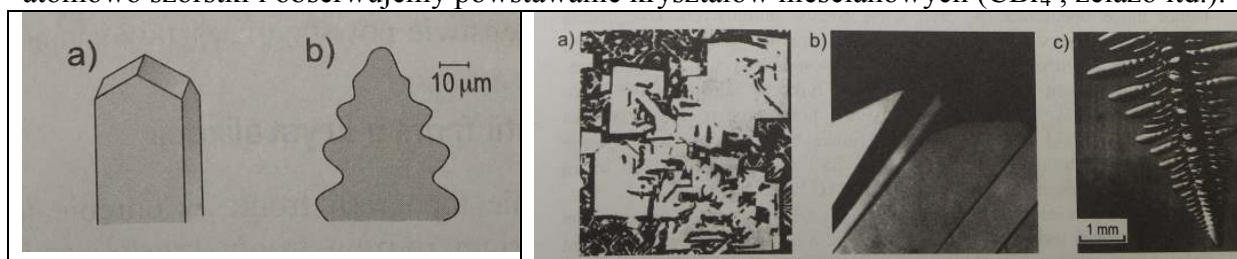
Wykorzystując powierzone odczynniki otrzymać kryształy kilku substancji wskazanych przez asystenta. Kryształy obejrzeć pod mikroskopem i narysować (lub sfotografować) przykłady kształtów charakterystyczne dla badanej soli. Opis morfologii rozpocząć od podania pokroju, klasyfikując typ kryształów według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



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 przekrystalizowanie 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  $\chi$ . W przypadku krystalizacji substancji poprzez oziębianie stopionej uprzednio fazy stałej oblicza się go jako  $\chi = \frac{\Delta H}{T_f R}$ , 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 nieściennych (CBr<sub>4</sub>, żelazo itd.).



Na lewo: Schemat kształtu kryształów a) ściennych, b) nieściennych; na prawo: kryształy ścienne a) (Mo,Fe)<sub>6</sub>C, b) salolu, c) nieścienne CBr<sub>4</sub> (wg E. Fraś, 2003).

- A) CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub> – użyć roztworu kwasu szczawiowego, nie jego soli sodowej!
- B) PbI<sub>2</sub>, BaCrO<sub>4</sub>, PbCrO<sub>4</sub> – jodek -rekrytalizacja na gorąco, chromiany z roztworów zawierających stężony kwas octowy
- C) CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub> – otrzymane osady przekrytalizować na gorąco ze stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ostrożnie!
- D) KClO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, Ba(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O – wypróbować przekrytalizowanie na gorąco z wody. W przypadku soli amonowej roztwór musi być stężony.

### Odczynniki i sprzęt laboratoryjny:

Zestawy probówek, palniki gazowe, szkiełka mikroskopowe, mikroskop stały NaIO<sub>3</sub>, 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* „Bildatlas 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. Struż, 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

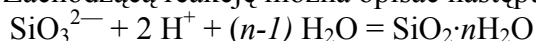
Jednym z warunków uzyskania dobrej jakości kryształów jest zapewnienie wolnego i równomiernego dostępu materiału z roztworu do wzrastającego kryształu. Wszelkiego rodzaju wstrząsy wywołują ruchy konwekcyjne roztworu, powodują przesunięcia warstw roztworu o różnych stężeniach i mogą zaburzyć proces równomiernego 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  $50\text{ cm}^3$  - 2 sztuki, drut żelazny, blaszka miedziana, szkło wodne techniczne, 6% roztwór kwasu octowego, stałe: KI,  $HgCl_2$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , chlorowodorek hydroksyloaminy.

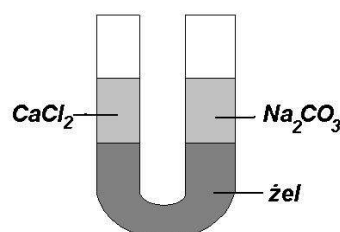
### Wykonanie

Roztwór szkła wodnego należy najpierw rozcieńczyć wodą destylowaną do gęstości około  $1,06\text{ g/cm}^3$  – odpowiada to zmieszanemu 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:

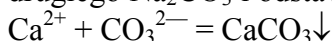


### Zadania

- 1) Otrzymywanie kryształów trudno rozpuszczalnych soli.
  - a) Równe objętości rozcieńczonego szkła wodnego i 6% roztworu kwasu octowego (np. po  $20\text{ cm}^3$ ) wymieszać i wlać do U-rurki. Po utworzeniu się żelu (na drugi dzień) do jednego ramienia wlać roztwór  $CaCl_2$  do



drugiego  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i odstawić do przyszłego tygodnia.



- i) otrzymywanie kalcytu:  $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , (opis powyżej)
  - ii) otrzymywanie fluorytu:  $\text{NaF} + \text{CaCl}_2$
  - iii) otrzymywanie barytu:  $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
  - iv) otrzymywanie gipsu:  $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- b) Do dużej probówki wlać po  $15 \text{ cm}^3$  roztworów rozcieńczonego szkła wodnego i kwasu octowego 6% oraz dodać  $1 \text{ cm}^3$  1 M roztworu octanu ołowiu. Gdy żel się zsiądzie nawarstwić na niego roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 1 g KI w  $5 \text{ cm}^3$  wody.
- 2) Otrzymywanie kryształów metalicznych.
- a) Do dużej probówki wlać po  $15 \text{ cm}^3$  roztworów rozcieńczonego szkła wodnego, kwasu octowego 6% oraz dodać  $1 \text{ cm}^3$  1 M roztworu octanu ołowiu. Gdy żel się zsiądzie zanurzyć w żelu (około 1 cm) drut żelazny.  $\text{Pb}^{2+} + \text{Fe} = \text{Pb}\downarrow + \text{Fe}^{2+}$
  - b) Na dnie zlewki o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  położyć blaszkę miedzianą i zalać ją warstwą roztworu żelującego (jak wyżej). Po utworzeniu żelu na wierzch wlać 1 cm warstwę 0,1 M roztworu  $\text{AgNO}_3$ .
  - c) W  $15 \text{ cm}^3$  rozcieńczonego szkła wodnego rozpuścić 0,2 g krystalicznego siarczanu miedzi. Otrzymany roztwór wlać do probówki i dodać kolejne  $15 \text{ cm}^3$  6% roztworu kwasu octowego. Po utworzeniu żelu nawarstwić kilka  $\text{cm}^3$  1% roztworu hydroksyloaminy.  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{NH}_2\text{OH} = \text{Cu}\downarrow + \text{N}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$
- 3) Pierścienie Lieseganga  
W  $15 \text{ cm}^3$  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  $\text{cm}^3$  5% roztworu  $\text{HgCl}_2$  (trucizna!). Probówkę odstawić na kilka tygodni i obserwować powstawanie czerwonego osadu  $\text{HgI}_2$  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